

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TATIANA BITTENCOURT DE SOUZA

**REVISÃO DA EQUAÇÃO DE CÁLCULO DE ÍNDICE DE CETANO
PARA AS CARACTERÍSTICAS DO DIESEL COMERCIALIZADO NO
PARANÁ**

CURITIBA

2008

TATIANA BITTENCOURT DE SOUZA

**REVISÃO DA EQUAÇÃO DE CÁLCULO DE ÍNDICE DE CETANO
PARA AS CARACTERÍSTICAS DO DIESEL COMERCIALIZADO NO
PARANÁ**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia,
Setor de Tecnologia da Universidade
Federal do Paraná, como requisito
parcial à obtenção do título de Mestre
em Engenharia de Processos Térmicos
e Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

Curitiba

2008

Souza, Tatiana Bittencourt de

Revisão da equação de cálculo de índice de cetano para as características do diesel comercializado no Paraná / Tatiana Bittencourt de Souza. - Curitiba, 2008.

xxii, 120 f.: il.; tab.; graf.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná. Setor de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto.

1. Combustíveis diesel. 2. Modelagem matemática. I. Yamamoto, Carlos Itsuo. II. Título.

CDD 22 665.53827

Dedico aos meus pais, Walter e
Nadia (*in memoriam*) e minha irmã, Andrea
pelo apoio, compreensão, carinho e amor.

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Carlos Itsuo Yamamoto, pela orientação, compreensão, incentivo, amizade, paciência e dedicação em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia, PIPE, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao PRH24 e ao LCAUT ets, pelo apoio financeiro.

À minha família, que está sempre comigo em todos os momentos decisivos e que eu amo tanto. À minha mãe, Nadia, que não pode estar aqui presente, mas está em sua alma iluminando a realização deste trabalho e a minha vida. Ao meu pai, Walter, pela paciência neste caminho longo em que eu percorri, pelo apoio, amor, carinho e muitas idéias neste momento definitivo.

À minha irmã, Andrea e as minhas primas, Mariana e Luciana pela compreensão, apoio, carinho nesta trajetória tão importante da minha vida.

Ao pessoal do LCAUT ets pela ajuda, sugestões, apoio e dedicação.

À Mariana por estar sempre disposta a ajudar e pelo companheirismo neste trabalho. À Isabela e a Gabriela que chegaram no fim, mas estiveram ao meu lado nesta trajetória pioneira deste trabalho, com seus incentivos e companheirismos.

A todos aqueles que embora não tenham sido mencionados contribuíram de alguma forma na execução deste trabalho.

À banca de qualificação, aos Professores Luiz Fernando de Lima Luz Junior e Maria José Jerônimo de Santana Ponte pelo auxílio e ajuda na conclusão do texto.

À banca de defesa, aos Professores Luiz Antonio D`Avila e José Eduardo de Oliveira pela análise do trabalho e contribuições.

Resumo

Apresenta-se o desenvolvimento de modelos para a determinação do Índice de Cetano Calculado (ICC), com o propósito de torná-lo aplicável para o óleo diesel comercializado no Brasil, utilizando técnicas consagradas de otimização. Como o óleo diesel é o principal combustível do território brasileiro e a determinação do número de cetano ainda não é um ensaio muito comum no Brasil, o cálculo do ICC é importante para a avaliação da qualidade do diesel. A norma ASTM D 4737 não leva em conta a presença de aditivo melhorador de cetano e de biodiesel, o que gera a necessidade de reformulação do cálculo do ICC.

Foram selecionadas cerca de 300 amostras representativas de diesel comercializado no Paraná, que tiveram suas propriedades físico-químicas determinadas conforme metodologia adotada pela ANP. O Número de Cetano Derivado foi obtido no IQT e foram propostos diversos modelos, todos eles com melhor capacidade preditiva que a equação da norma ASTM D 4737. Além disso, foi mostrado que o biodiesel pode atuar como melhorador de cetano dependendo de sua origem.

A metodologia utilizada pode ser expandida para gerar uma equação representativa para o diesel comercializado em todo o território brasileiro.

Palavras-Chave: Óleo Diesel, Índice de Cetano, Otimização

Abstract

This work presents the development of models for Calculated Cetane Index (CCI) determination for the purpose of tailor it to the diesel oil sold in Brazil, using optimization techniques.

As the diesel is the main fuel on the Brazilian territory, their quality is of great importance. The CCI calculation is an easy way to evaluate the diesel quality. The standard ASTM D 4737 does not take into account the presence of cetane booster additive and biodiesel, which creates the need to recast the equation of the CCI determination.

About 300 representative diesel samples were selected in Paraná State, during the 2006 to 2007 period, which had their physico-chemical properties determined using the methodology adopted by the ANP – the Brazilian National Petroleum, Natural Gas and Biofuel Agency. The Derived Cetane Number was obtained in the IQT apparatus and several models were proposed, all with better predictive capability than the equation of the standard ASTM D 4737. It is pointed out that biodiesel can act as cetane booster additive depending upon its origin, mostly in concentrations above 5%.

The methodology can be expanded to generate a representative equation for the diesel sold in the whole Brazilian territory.

Keywords: Diesel Fuel, Calculated Cetane Index, Optimization, Cetane booster

Lista de Figuras

Figura 01 - Motor CFR	10
Figura 02 - IQT utilizado no trabalho e o CFR-FIT	12
Figura 03 - Esquema de combustão IQT	56
Figura 04 - IQT em operação	56
Figura 05 - Tela do sistema do IQT	57
Figura 06 - Destilador Herzog HDA 627 e HDA 628 (LACAUT ets)	59
Figura 07 - Densímetro Anton Paar (LACAUT ets)	60
Figura 08 - Ponto de Fulgor Herzog (LACAUT ets)	61
Figura 09 - Fluorescência de Raio-X Oxford (LACAUT ets)	62
Figura 10 - Cromatógrafo Varian (LACAUT ets)	63
Figura 11 - Curva de Calibração Aditivo	64
Figura 12 - Modelo de escolha de dados do PLS	75
Figura 13 - Gráfico de escolha das variáveis latentes para a Matriz X	75
Figura 14 - Gráfico de escolha das variáveis latentes para a Matriz Y	76
Figura 15 - Gráfico de Previsão do DCN	76
Figura 16 - Desvio padrão do modelo previsto por PLS	77
Figura 17 - Gráfico de VL1 x VL2	78
Figura 18 - Gráfico de comportamento do Biodiesel	82
Figura 19 - DCN e ICC obtido pela ASTM D 4737 Linear em amostras SBSA	85
Figura 20 - Erro de previsão da ASTM D 4737 Linear em amostras SBSA	85
Figura 21 - DCN e ICC obtido pela ASTM D 4737 não linear em amostras SBSA ...	86
Figura 22 - Erro de previsão da ASTM D 4737 não linear em amostras SBSA	86

Figura 23 - DCN e ICC calculado pelo modelo tipo ASTM linear corrigido	88
Figura 24 - Comparação entre ICC e DCN para modelo tipo ASTM linear	88
Figura 25 - Erro de previsão do modelo tipo ASTM linear corrigido (treino em azul e teste em verde)	88
Figura 26 - DCN e ICC calculado pelo modelo tipo ASTM não linear corrigido	89
Figura 27 - Comparação entre ICC e DCN para modelo tipo ASTM não linear	90
Figura 28 - Erro de previsão do modelo tipo ASTM não linear corrigido (treino em azul e teste em verde)	90
Figura 29 - DCN e ICC calculado pelo modelo linear com aditivo	92
Figura 30 - Comparação entre ICC e DCN para modelo tipo linear com aditivo	92
Figura 31 - Erro de previsão do modelo linear com aditivo (treino em azul e teste em verde)	93
Figura 32 - DCN e ICC calculado pelo modelo linear com aditivo	94
Figura 33 - Comparação entre ICC e DCN para modelo tipo linear com aditivo	94
Figura 34 - Erro de previsão do modelo linear com aditivo (treino em azul e teste em verde)	94
Figura 35 - DCN e ICC calculado pelo modelo linear com aditivo para amostras B2	96
Figura 36 - Comparação entre ICC e DCN para modelo linear com aditivo para amostras B2	96
Figura 37 - Erro de previsão do modelo linear com aditivo para amostras B2 (treino em azul e teste em verde)	96
Figura 38 - DCN e ICC calculado pelo modelo não linear com aditivo para B2	97
Figura 39 - Comparação entre ICC e DCN para modelo não linear com aditivo para amostras B2	98

Figura 40 - Erro de previsão do modelo não linear com aditivo para amostras B2 (treino em azul e teste em verde)	98
Figura 41 - DCN e ICC calculado pelo modelo quadrático com aditivo calculado usando todos os pontos	100
Figura 42 - Comparação entre ICC e DCN para modelo quadrático com aditivo calculado usando todos os pontos	100
Figura 43 - Erro de previsão do modelo quadrático com aditivo calculado usando todos os pontos (treino em azul e teste em verde)	100
Figura 44 - DCN e ICC calculado pelo modelo quadrático com aditivo calculado usando todos os pontos com B2	101
Figura 45 - Comparação entre ICC e DCN para modelo quadrático com aditivo calculado usando todos os pontos com B2	102
Figura 46 - Erro de previsão do modelo quadrático com aditivo calculado usando todos os pontos com B2 (treino em azul e teste em verde)	102
Figura 47 - DCN e ICC calculado pelo modelo exponencial com aditivo calculado usando todos os pontos	104
Figura 48 - Comparação entre ICC e DCN para modelo exponencial com aditivo calculado usando todos os pontos	105
Figura 49 - Erro de previsão do modelo exponencial com aditivo calculado usando todos os pontos (treino em azul e teste em verde)	105
Figura 50 - DCN e ICC calculado pelo modelo exponencial calculado usando todos os pontos com B2	107
Figura 51 - Comparação entre ICC e DCN para modelo exponencial calculado usando todos os pontos com B2	107

Figura 52 - Erro de previsão do modelo exponencial calculado usando todos os pontos com B2 (treino em azul e teste em verde)	108
Figura 53 - DCN e ICC calculado pelo modelo de potência calculado usando todos os pontos	110
Figura 54 - Comparação entre ICC e DCN para modelo de potência calculado usando todos os pontos	110
Figura 55 - Erro de previsão do modelo de potência calculado usando todos os pontos (treino em azul e teste em verde)	110

Lista de Tabelas

Tabela 01 - Resolução ANP nº 15/2006	16
Tabela 02 - Repetitividade e Reprodutividade Ponto de Fulgor e Enxofre Total	67
Tabela 03 - Repetitividade e Reprodutividade Densidade	67
Tabela 04 - Repetitividade e Reprodutividade T_{10}, T_{50} e T_{90}	68
Tabela 05 - Repetitividade DCN	68
Tabela 06 - Características Amostras	72
Tabela 07 - Exemplos de algumas Amostras	72
Tabela 08 - DCN de B100 de diversas matrizes	81
Tabela 09 - Resultados Modelo não Linear Exponencial	106
Tabela 10 - Resultados Modelo não Linear de Potência	109

Lista de Siglas e Símbolos

2-EHN	2 etil-hexil-nitrato
A	Constante positiva
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ad _N	Concentração do aditivo em ppm dividido por 100
AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
AET	Advanced Engine Technology Ltd
ANAEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANATEL	Agência Nacional de Telecomunicações
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
atm, psi	Unidade de pressão atmosférica
B	Coeficiente de regressão
B2	2 % em volume de biodiesel
BFGS	Método de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
b _h , t _h	Vetor de coeficiente de regressão linear
b _i , c _i , a _{ij}	Incógnitas
CBCA	Com biodiesel e com aditivo
CBSA	Com biodiesel e sem aditivo
CFR	Cooperative Fuel Research
CG	Cromatografia Gasosa
CNP	Conselho Nacional do Petróleo
CVCA	Combustão a volume constante
D	Densidade a 15 °C

DCN	Número de Cetano Derivado
D_k	Direção de busca do ponto ótimo
DNC	Departamento Nacional de Combustíveis
DFP	Método de Davidon-Fletcher-Powell
F	Função matemática
HMN	hepta-metil-nonano
ICC	Índice de Cetano Calculado
ID	Ignition Delay ou atraso de ignição
IQT	Ignition Quality Tester
J	Matriz Hessiana
LACAUT ets	Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos
LV	Variável latente
NC	Número de Cetano
P, Q	Pesos
PCA	Análise por Componentes Principais
PL	Programação Linear
PLS	Mínimos Quadrados Parciais
PMQC	Programa Nacional de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis
PNL	Programação não linear
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
SBCA	Sem biodiesel e com aditivo
SBSA	Sem biodiesel e sem aditivo
S_i	Direção de busca
SwRI	Southwest Research Institute

T	Temperatura
U , W	Escores
T ₁₀	Temperatura na qual 10 % da amostra destilou (°C)
T ₅₀	Temperatura na qual 50 % da amostra destilou (°C)
T ₈₅	Temperatura na qual 85 % da amostra destilou (°C)
T ₉₀	Temperatura na qual 90 % da amostra destilou (°C)
X	Grupo de variáveis independentes
X ₁	Ponto inicial
X _i	Ponto ótimo
Y	Grupo de variáveis dependentes
Z	Função-objetivo
°C	Unidade de temperatura, Celsius
λ_k	Passo de cálculo

Sumário

Agradecimentos	VII
Resumo.....	VII
Abstract	XI
Lista de Figuras	XIII
Lista de Tabelas	XVII
Lista de Siglas e Símbolos.....	XVIII
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Motivação para o Trabalho	1
1.2 Objetivos do Trabalho	3
Capítulo 2 - Revisão da Literatura	4
2.1 O Óleo Diesel	4
2.2 O Índice de Cetano	21
2.3 Aditivos do óleo diesel	25
2.3.1 Anticorrosivo	26
2.3.2 Antiespumante	26
2.3.3 Antioxidante	26
2.3.4 Desemulsificante	42
2.3.5 Desativador de metais	26
2.3.6 Melhorador de lubricidade	27
2.3.7 Melhorador de escoamento	27
2.3.8 Dissipador de cargas estáticas	27
2.3.9 Detergente	27
2.3.10 Dispersante	27
2.3.11 Melhorador de Cetano	28
2.4 Biodiesel	28
2.5 Quimiometria	33
2.5.1 Calibração Multivariada	35
2.5.1.1 Mínimos Quadrados Parciais - PLS	37
2.6 Otimização	39
2.6.1 Programação Linear	41
2.6.2 Programação Não-Linear	42
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	51

3.1 Amostras	51
3.2 Equipamentos	52
3.2.1 IQT (Ignition Quality Tester)	53
3.2.2 Destilador	58
3.2.3 Densímetro Digital	59
3.2.4 Ponto de Fulgor	60
3.2.5 Enxofre Total	61
3.2.6 Cromatografia	62
3.3 Reagentes	77
3.3.1 2-Etil Hexil Nitrato	64
3.3.2 N-Heptano	65
3.3.3 Metilciclohexano	65
3.3.4 Padrão de Enxofre	65
3.3.5 Água Bi-destilada	66
3.3.6 n-decano	66
3.3.7 Biodiesel	66
3.4 Procedimento Experimental	67
3.4.1 Determinação das propriedades físico-químicas	67
3.4.2 Determinação do Modelo Estatístico por PLS	73
3.4.3 Análise de otimização da Fórmula do Índice de Cetano	73
Capítulo 4 - Resultados e Discussões	74
4.1 Análise do DCN (número de cetano derivado)	74
4.2 Modelo PLS	74
4.3 Modelo Otimização	79
4.3.1 Equações para o Cálculo do ICC	84
4.3.2 Norma ASTM D 4737 ou NBR 14759:2007	85
4.3.3 Modelo tipo ASTM D 4737 com coeficientes corrigidos	87
4.3.4 Modelo tipo ASTM D 4737 considerando aditivo	91
4.3.5 Modelo Quadrático com Coeficientes Lineares	99
4.3.6 Modelos com coeficientes não lineares	102
4.3.7 Modelos Exponencial	103
4.3.8 Modelo não Linear de Potência	108
Capítulo 5 - Conclusões	111
Capítulo 6 - Sugestões para trabalhos futuros	114
Referências Bibliográficas	115

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Motivação para o Trabalho

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído principalmente de hidrocarbonetos saturados e aromáticos de maior produção nas refinarias. Comparativamente com a gasolina, sua matriz é mais pesada e depende do óleo cru empregado e do processamento. Além da quantidade produzida por destilação as refinarias fazem uma mistura, denominada *blend*, com outras frações de petróleo para conseguir atender a demanda de mercado.

No Brasil existem dois tipos de óleo diesel veicular comercializados e a maior diferença de especificação entre eles na legislação é o teor de enxofre. O menor teor de enxofre é do Óleo Diesel Metropolitano para contribuir com a qualidade atmosférica de grandes cidades.

Duas das propriedades que ditam a qualidade e eficiência do diesel são o número de cetano e o índice de cetano, que têm seus valores mínimos estipulados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O número de cetano depende diretamente do atraso de ignição e o índice de cetano é uma correlação que tenta prever essa propriedade a partir de outras mais fáceis de medir. Quanto maior é o valor do número de cetano, menor é o atraso da ignição e maior é a qualidade do diesel. Problemas com o óleo diesel têm sido observados, pois além do aumento da utilização de petróleo nacional nas refinarias, a ANP determinou o aumento do número de cetano e índice de cetano mínimos aceitáveis para atender às especificações dos motores mais modernos. O petróleo nacional tem composição

mais pesada e, aliado ao processo de craqueamento catalítico, acaba-se gerando um diesel com compostos mais estáveis e com um menor valor de número de cetano [CAMPOS, 1989]. Isso tem alterado a capacidade preditiva do cálculo do índice de cetano, pois atualmente é necessária a adição de um melhorador de cetano ao Diesel para poder comercializá-lo. Além disso, a partir de janeiro de 2008 passou a ser obrigatório adicionar uma quantidade especificada de biodiesel, no caso 2 % em volume, que também altera a qualidade de ignição do combustível.

A correlação da norma ASTM D 4737 leva em conta a densidade e pontos da curva de destilação do diesel e foi gerada com amostras de diesel comercializado principalmente na Europa e Estados Unidos obtidos com petróleo de características diferentes. O diesel brasileiro tem ponto de fulgor menor que o diesel europeu e o americano pela incorporação de correntes mais leves do petróleo, além de ter fração considerável obtida por craqueamento catalítico, com maior teor de olefinas e aromáticos que conferem uma estabilidade à auto-ignição, o que é indesejável para o diesel.

O objetivo desta pesquisa é propor uma nova correlação para o cálculo do índice de cetano levando-se em conta a presença de aditivos melhoradores de número de cetano utilizado no óleo diesel e investigar a influência da adição de biodiesel. A presente proposta visa corrigir essas distorções, características do diesel paranaense e brasileiro, utilizando amostras comercializadas no Paraná. Os resultados serão apresentados oportunamente ao Instituto Brasileiro do Petróleo e à ANP para fomentar um movimento de adequação da correlação em nível nacional gerando uma norma NBR específica para o Brasil.

1.2 Objetivos do Trabalho

Este trabalho será desenvolvido com o objetivo de sanar uma deficiência de predição na equação do índice de cetano para avaliar as características de auto-ignição do óleo diesel, pois não existe ainda uma fórmula que leve em consideração a adição de melhoradores de cetano.

Com esta revisão da equação do índice de cetano pretende-se prever com maior exatidão o número de cetano a partir da densidade, curva de destilação e teor de aditivo, que possuem custo de determinação menor do que um ensaio de avaliação do número de cetano.

Após ser concluída essa dissertação, deseja-se fomentar uma mudança na Norma ABNT (Associação Brasileiras de Normas Técnicas) pois assim se poderá calcular o índice de cetano com maior representatividade das características do diesel brasileiro.

Capítulo 2 - Revisão da Literatura

Neste capítulo são apresentadas informações disponíveis na literatura referentes à qualidade do diesel e técnicas de previsão de propriedades.

2.1 O Óleo Diesel

O petróleo começou a ser usado comercialmente no século XVIII na indústria farmacêutica e na iluminação. Como medicamento, serviu de tônico cardíaco e remédio para cálculos renais, enquanto seu uso externo combatia dores, cãibra e outras moléstias.

A era moderna do petróleo teve início em meados do século XIX, quando um norte americano conhecido como Coronel Drake encontrou petróleo a 23 metros de profundidade no oeste da Pensilvânia no dia 27 de agosto de 1859, utilizando uma máquina perfuratriz para construção de poço. O principal objetivo da exploração era a possibilidade de substituição do óleo de baleia para fins de iluminação, o qual se tornava escasso, o que impulsionou as primeiras tentativas da produção comercial de substitutos. Nesta época, a gasolina resultante da destilação era lançada aos rios, queimada, ou ainda misturada ao querosene, por ser um explosivo perigoso [GARY, 2001]. Samuel Klier verificou que, por vaporização, o petróleo produzia uma fração, que ficou conhecida como querosene, com as características necessárias a um combustível para fins de iluminação. Ele não conseguiu tornar o processo industrial, mas despertou interesse [GARY, 2001].

Entretanto, a grande revolução do petróleo ocorreu com a invenção dos motores de combustão interna e a produção de automóveis em grande escala, que deram à gasolina uma utilidade mais nobre.

Passados cinco anos, achavam-se constituídos, nos Estados Unidos, nada menos que 543 companhias entregues ao novo e rendoso ramo de atividades. Na Europa floresceu, em paralelo à fase de Drake, uma reduzida indústria de petróleo, que sofreu a dura competição do carvão, turfa e alcatrão - matérias-primas então entendidas como nobres.

Assim, ao longo do tempo, o petróleo foi se impondo como fonte de energia eficaz. Hoje, além de grande utilização dos seus derivados, com o advento da petroquímica, centenas de novos produtos foram surgindo, muitos deles de importância vital para a economia e o dia-a-dia das pessoas, como os plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc. Com isso, o petróleo além de produzir combustível e energia, passou a ser imprescindível e estratégico para a vida de hoje.

Segundo LEE *et al.* [2007], uma série de fatores importantes tem historicamente dominado a tendência de mercado, e o tipo de energia utilizada. Os fatores são os seguintes:

- Disponibilidade de recursos;
- Conveniência de utilização da energia;
- A eficiência de conversão;
- Viabilidade tecnológica;
- Portabilidade e facilidade de transporte;
- A sustentabilidade;
- Ser renovável;

- Custo e acessibilidade, segurança e saúde;
- Aceitação de efeitos de impactos ambientais;

O sucesso tecnológico e a prosperidade das indústrias petroquímicas no século 20 e no início do século 21 podem ser em grande parte atribuídas à grande utilização de combustíveis fósseis, especialmente o petróleo, bem como avanços tecnológicos e inovações em processos industriais.

A indústria e os consumidores entram em contato diariamente com uma vasta gama de novos e melhores materiais poliméricos e outros produtos químicos e petroquímicos. No entanto, a indústria está fortemente dependente dos combustíveis fósseis os quais são limitados em quantidades disponíveis e que estão se esgotando.

Outro sub-produto da destilação do petróleo era o óleo diesel. Pela aparência e odor, também não servia para ser utilizado na iluminação pública. Sua importância surgiu com o desenvolvimento de motores de combustão interna de ciclo Diesel. Rudolf Christian Karl Diesel (1858-1913) era um engenheiro alemão especialista em ciclos térmicos. Em 1890, Diesel teve a idéia de otimizar o motor de combustão interna a gasolina e desenvolveu um protótipo que comprimia a mistura ar-combustível a uma pressão de aproximadamente 30 atm. Isto era conseguido num motor mono-cilindro alimentado com óleo de amendoim que aquecia a mistura e provocava a auto-ignição.

O primeiro protótipo construído em 1893 se destruiu porque não haviam dispositivos mecânicos que agüentassem trabalhar na pressão requerida. O segundo protótipo, desenvolvido em 1896 tinha uma eficiência de 20 % e operava apenas a 30 atm de pressão. A grande dificuldade era injetar o combustível na

câmara de combustão. Por problemas de patente, ele só pôde retomar o desenvolvimento do motor a partir de 1908, quando construiu motores pequenos para uso em carros e máquinas. Somente em 1927, depois de cerca de 10 anos de sua morte, a Bosch desenvolveu um sistema de injeção direta de combustível que viabilizou o motor diesel de forma comercial, que tem impacto muito grande na economia mundial até hoje. Dada a importância do invento, o combustível para este motor, que tinha características auto-detonantes especiais, passou a se chamar óleo diesel.

O óleo diesel é um combustível moderadamente volátil e de composição complexa. É constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, entre outros. Estes hidrocarbonetos são formados por moléculas constituídas normalmente de 8 a 40 átomos de carbono.

É um produto inflamável, límpido, medianamente tóxico, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. Sua cor varia de amarelo ao marrom, possuindo fluorescência azul. A composição química deste combustível é muito variável no que diz respeito à distribuição dos hidrocarbonetos, que podem ser classificados em três tipos principais: parafinas, naftalenos e aromáticos para os produtos de destilação direta, aparecendo ainda as olefinas quando o óleo diesel contém produtos de craqueamento [CAMPOS *et al.*, 1989]. Procura-se diminuir a quantidade de olefinas no diesel através de hidro-tratamento e hidro-refino que são operações unitárias em presença de hidrogênio e catalisadores para diminuir a quantidade de insaturação da carga. A distribuição destes diferentes tipos de hidrocarbonetos é muito importante porque afetam as propriedades do combustível.

Durante o processo de produção, o diesel é obtido em temperaturas na faixa de 160 a 380 °C, que destilam após o querosene e assemelham-se aos gasóleos mais leves [PETRÓLEO BRASILEIRO S/A, 2007; SONG *et al.*, 2000]. Este combustível contém componentes voláteis e não voláteis, sendo que a fração volátil corresponde a aproximadamente 5 a 10 % do produto total.

O processamento do petróleo que gera o óleo diesel inicialmente era feito por destilação direta, sendo retirada das frações chamadas diesel leve e pesado. Atualmente, o óleo diesel pode conter quantidades variáveis de outros derivados, pois o volume produzido apenas por destilação não é suficiente para atender a demanda diária deste combustível. Estas frações incorporadas ao óleo leve, como o querosene e a nafta, frações mais pesadas, como o denominado óleo leve, obtidas no gasóleo após o craqueamento catalítico, permitiram que o volume produzido deste derivado aumentasse sem que seu custo fosse onerado. Contudo, a inclusão destas frações deve respeitar as especificações da ANP [MARK, 1985; NORRIS, 1997].

A matriz predominantemente alifática do diesel lhe confere um caráter de auto-ignição. No ciclo de motor diesel, o ar entra na câmara de combustão, é comprimido e aquece. Em um determinado momento e na mesma pressão, é adicionado o combustível na câmara, o qual entra em ignição sem que haja necessidade de uma faísca. As condições da câmara e de instabilidade térmica e química do diesel são suficientes para que ocorra a explosão.

Os motores de ciclo Otto à gasolina ou álcool aspiram uma mistura ar/combustível e têm a ignição provocada por centelha pelas velas de ignição, que nada mais é do que o início da combustão por sistema elétrico num determinado momento do estágio de compressão na câmara. Como a combustão deve ser

provocada pela centelha e a gasolina é instável, para que não ocorra auto-ignição o motor a gasolina deve ter uma relação de compressão não superior a 10:1, e nos motores a álcool não superior a 14:1; nos motores de ciclo diesel o início da combustão se dá por auto-ignição do combustível, e neste caso a relação de compressão é de 14:1 a 22:1, resultando numa maior eficiência do motor [FARAH, 2006; SONG *et al.*, 2000]. Nos motores de ciclo diesel, o ar aspirado para o interior do cilindro é comprimido pelo pistão, de forma a elevar a temperatura para cerca de 540 °C [CAMPOS *et al.*, 1989; SONG *et al.*, 2000].

O atraso de ignição (ID) padronizado é de fundamental importância no motor de ciclo diesel para que as câmaras de combustão funcionem sincronizadas. A tecnologia mundialmente aceita para medição do ID é a do Número de Cetano (NC) obtido em um motor padronizado chamado CFR (*Cooperative Fuel Research*).

O ensaio é realizado comparando-se as características de auto-ignição do combustível teste com as características de um combustível padrão, que é uma mistura de n-hexadecano (NC = 100), também conhecido como cetano, e α -metil-naftaleno (NC = 0), que representa atraso de ignição semelhante ao do combustível testado. O ensaio é conduzido num motor monocilíndrico padronizado e instrumentado em condições controladas. Portanto um combustível com NC = 45 apresenta o mesmo atraso de ignição que uma mistura contendo 45 % de n-hexadecano e 55 % de α -metil-naftaleno. O hepta-metil-nonano (HMN), com NC = 15, foi adotado como o limite inferior da escala, em substituição ao α -metil-naftaleno do procedimento original, por ser um produto mais estável [CAMPOS *et al.*, 1989; SONG *et al.*, 2000].

Medindo a qualidade de ignição do combustível, o NC está relacionado tanto com a partida do motor quanto com o seu funcionamento em carga. Após o ar ser

comprimido na câmara de combustão e atingir a temperatura ideal, o diesel é injetado sob pressão e começa a vaporizar. Depois de um tempo típico de 4 ms a mistura explode espontaneamente, pressuriza a câmara e o ciclo do motor continua. Quanto menor o NC, maior é o atraso de ignição. Assim, um combustível com baixo NC vai permanecer mais tempo sem queimar no momento adequado e o motor perde potência, aumenta o consumo, produz fuligem, e gera desgaste prematuro dos pistões por gerar potência fora de sincronia.

Para que haja auto-detonação o combustível deve ter instabilidade térmica para se decompor quando submetido às condições da câmara de combustão e iniciar a reação. Os parafínicos são os que melhor se enquadram neste requisito e quanto maior o seu teor no diesel, melhor serão as características de combustão.

Combustíveis com alto teor de parafinas apresentam alto NC, enquanto produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixo NC. A Figura 1 mostra um motor CFR para diesel. É um motor com volume de câmara de combustão ajustável e instrumentado para medir o ID em condições padronizadas.



Figura 01 - Motor CFR

Fonte : www.waukeshaengine.com

Uma outra forma de se medir o ID é utilizar um equipamento com uma câmara de volume constante que cria as condições de temperatura e pressão do Ponto Morto Superior do motor. Apesar de ter sido concebida nos anos 1960, somente com a utilização intensiva de novos sensores, informática e automação é que se conseguiu desenvolver um ensaio reproduzível. A *Advanced Engine Technology Ltd* (AET) desenvolveu um equipamento chamado *Ignition Quality Tester* (IQT) (Figura 2) que usa esta tecnologia medindo diretamente o ID e, através de uma correlação matemática, gera o Número de Cetano Derivado (DCN), que possui valor semelhante ao NC obtido em motor CFR. O ensaio é padronizado pela norma ASTM D 6890-06 ou ASTM D 6890-07. A empresa Dresser-Waukesha, que é a fornecedora mundial de motores CFR para determinação de NC, desenvolveu também um equipamento para determinação de DCN chamado CFR-FIT (Figura 2) e seu método está padronizado pela norma ASTM D-7170-06. No Brasil a tendência é que se adote a ASTM D-6890 como norma para a determinação do DCN. Outras empresas desenvolvem equipamentos com câmara de volume constante e estão em processo de normatização ASTM dos equipamentos e ensaios.

De qualquer forma, tanto por uma ou outra técnica, o ID é que vai orientar o projeto de motores de ciclo diesel mais eficientes, que aproveitam mais a energia disponível e que agredem menos o meio ambiente. O NC é avaliado em motor de modo que é o ID o responsável por um maior ou menor valor deste número.

O atraso de ignição, da ordem de milissegundos, é consequência do tempo requerido para que ocorra a atomização, aquecimento e evaporação do combustível, a sua mistura com o ar seguido das reações químicas precursoras da combustão e finalmente da auto-ignição da mistura. Quanto menor for o ID melhor será a qualidade de ignição do combustível. Um atraso longo provoca um acúmulo de

combustível sem queimar na câmara, que quando entra em auto-ignição, já fora do ponto ideal, provoca aumento brusco de pressão e um forte ruído característico, chamado de batida diesel.



Figura 02 - IQT utilizado no trabalho e o CFR-FIT
Fonte: LACAUT ets e www.waukeshaengine.com

Os requisitos de um bom combustível do ciclo diesel são:

- Permitir partida rápida e eficiente;
- Proporcionar um aquecimento uniforme e uma aceleração suave;
- Proporcionar uma operação suave sem problemas de detonação;
- Minimizar a geração de fumaça e gases poluentes como o CO, o NOx e o SOx;
- Conservar limpo os injetores, câmaras de combustão e áreas de exaustão;
- Minimizar a corrosão e o desgaste de peças internas;
- Não cristalizar ou solidificar em temperaturas acima de 0 °C;
- Evitar excessiva diluição do óleo lubrificante ao mesmo tempo em que ajuda a lubrificar a câmara de combustão;
- Proporcionar uma longa vida aos filtros;

- Dar a máxima quilometragem por litro.

Com a extinção do Departamento Nacional de Combustíveis – DNC em 1997, havia a necessidade de regular o mercado de petróleo de forma independente. Para isso, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) foi uma das primeiras agências a serem criadas junto com outras que regulam, por exemplo, o mercado de telecomunicações (ANATEL), e de energia elétrica (ANEEL), numa fase em que se buscava privatizar uma série de estatais e deixar que a iniciativa privada fizesse melhor administração das empresas, que eram públicas na época. Posteriormente, no final de 2006, a ANP passou a se chamar Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis em função da ampliação do conceito de combustíveis.

A ANP é uma autarquia vinculada ao Ministério de Minas e Energia e tem como finalidade promover a regulação, a contratação e fiscalização de atividades do mercado de petróleo de acordo com o estabelecido pela Lei do Petróleo - Lei nº 9.478/97 de 06/08/97, regulamentada pelo Decreto nº 2455/98 de 14/01/98. Como uma de suas atribuições é garantir a qualidade dos combustíveis, ela estabelece os parâmetros físico-químicos dos combustíveis através de portarias. Além disso, criou o Programa Nacional de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis – PMQC, regulamentado pela Resolução ANP nº 29 de 26 de outubro de 2006, junto de 23 universidades e centros de pesquisas sem fins lucrativos em todo o Brasil para coletar amostras em postos de combustíveis e avaliar o grau de não conformidade técnica dos combustíveis, gerando informações importantes para a logística de fiscalização do mercado. No Paraná, o PMQC é conduzido pelo Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – LACAUT ets desde o ano 2000. De um universo de 2500 postos instalados são coletadas cerca de 1200 amostras mensais de combustíveis que são analisadas e os resultados são enviados imediatamente

para a ANP. Os resultados estatísticos são divulgados pela ANP em relatórios mensais disponíveis na Internet (www.anp.gov.br/conheca/boletim.asp).

Com o desenvolvimento técnico dos motores de ciclo Diesel, faz-se necessário adequar a qualidade de ignição do óleo diesel para acompanhar os avanços tecnológicos. Motores de melhor desempenho demandam número de cetano mais elevado.

Historicamente, a Resolução CNP n° 1/1990 estipulava o índice de cetano de 48 a 54 pela ASTM D 976 como limites de qualidade de ignição. Já em 2001 na Portaria n° 310/01, foi estabelecida nova especificação para o óleo diesel no Brasil. Houve alteração do número de cetano mínimo de 40 para 42. Esta alteração causou impacto no sistema produtivo das refinarias, tendo em vista que a maioria dos petróleos nacionais utilizados gera diesel com baixos valores de número de cetano em torno de 40, tornando importante o estudo desta propriedade. Com a entrada do biodiesel no mercado a especificação de qualidade de ignição do diesel foi modificada na resolução ANP n° 42/2004, onde neste quesito a princípio deve-se anotar o número de cetano para o biodiesel puro, não tendo ainda um mínimo aceitável.

Como o biodiesel comercializado nos leilões da ANP deve ter origem ligada à agricultura familiar, em 2005, através da resolução ANP n° 37/2005 decidiu-se adicionar um marcador ao biodiesel levando-se em conta a experiência adquirida com a marcação de solventes leves, a fim de garantir que seja mesmo o biodiesel proveniente de leilão da ANP que está sendo adicionado ao óleo diesel e não um de outra origem.

Em 2006 regulamentou-se a mistura óleo diesel com 2% em volume de biodiesel, denominado internacionalmente como B2, pela resolução ANP n° 15/2006

especificando tanto o NC mínimo de 42 pela ASTM D 613, quanto o índice de cetano calculado (ICC) mínimo de 45 pela ASTM D 4737. Para esta norma, a equação de cálculo é válida apenas para amostras onde não se usa aditivo de nenhum tipo e nem biodiesel. Além de ser válida para diesel com NC de 32,5 a 56,5, espera-se um erro de previsão para o ICC inferior a ± 2 pontos ICC para 65 % dos combustíveis avaliados. Assim sendo, é esperado certo desvio de previsão em relação ao NC. Na própria resolução nº 15/2006 a diferença entre a especificação do NC e do ICC aponta a dificuldade de previsão de qualidade do diesel utilizando a ASTM D 4737.

O óleo diesel automotivo é dividido em subgrupos que permitem sua adequação às necessidades ambientais e dos usuários. Essa divisão foi definida pela ANP, através da resolução nº 15 de 17 de junho de 2006, que procura acompanhar a tendência europeia de emissões veiculares. Têm-se os seguintes tipos de diesel automotivo:

- Tipo "B", denominado interior, com teor de enxofre máximo de 0,2 %, ou 2000 ppm;
- Tipo "D", denominado metropolitano, com teor de enxofre máximo de 0,05 %, ou 500 ppm;
- Aditivado podendo ser do tipo "B" ou "D", com adição de substâncias melhoradoras de propriedades de armazenamento, fluidez, ou combustão.

Sob o aspecto de segurança, envolvendo o armazenamento e o manuseio, o óleo diesel é bem mais seguro que a gasolina, por ser menos volátil e possuir um ponto de fulgor bem mais elevado.

De uma forma geral, os ensaios especificados na Resolução ANP nº 15/2006 procuram avaliar características como se segue:

Tabela 01 - Resolução ANP nº 15/2006

Tabela 01 - Resolução ANP nº 15/2000					
CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO		ABNT	ASTM
		Metropolitano	Interior		
APARÊNCIA					
Aspecto		Límpido isento de impurezas		Visual (2)	
Cor		-	Vermelho	Visual (2)	
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0 (3)	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO					
Teor de Biodiesel, (4)	% vol.	2,0	2,0	Espectrometria de Infra- vermelho	
Enxofre Total, máx.	mg/kg	500	2.000	NBR14875 - NBR14533 -	D 1552 D 2622 D 4294 D 5453
VOLATILIDADE					
Destilação	°C			NBR 9619	D 86
10% vol., recuperados		Anotar			
50% vol., recuperados, máx.		245,0 a 310,0			
85% vol., recuperados, máx.		360,0	370,0		
90% vol., recuperados		Anotar			
Massa específica a 20°C	kg/m ³	820 a 865	820 a 880	NBR 7148, NBR 14065	D 1298 D 4052
Ponto de fulgor, min.	°C	38,0		NBR 7974 NBR 14598 -	D 56 D 93 D 3828
FLUIDEZ					
Viscosidade a 40°C, máx.	(mm ² /s) cSt	2,0 a 5,0		NBR 10441	D 445
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	(5)		NBR 14747	D 6371
COMBUSTÃO					
Número de Cetano, mín. (6)	-	42		-	D 613
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25		NBR 14318	D 524
Cinzas, máx.	% massa	0,010		NBR 9842	D 482
CORROSÃO					
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1		NBR 14359	D 130
CONTAMINANTES					
Água e Sedimentos, máx.	% volume	0,05		NBR 14647	D 1796
LUBRICIDADE					
Lubricidade, máx. (7)	mícron	460	-		D 6079

(1) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para óleo diesel obtido de processo distinto de refino e processamento de gás natural ou a partir de matéria prima que não o petróleo.

(2) A visualização será realizada em proveta de vidro de 1L.

(3) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho, segundo especificação constante da Tabela III deste Regulamento Técnico, deverá ser adicionado no teor de 20mg/L pelas Refinarias, Centrais de Matérias Primas Petroquímicas e Importadores.

(4) Adição não obrigatória. Com o objetivo de formar base de dados, os agentes autorizados que procederem a mistura óleo diesel/biodiesel – B2 e dispuserem de espectrômetro de infravermelho deverão fazer a análise e anotar o resultado.

(5) Limites conforme Tabela II.

(6) Alternativamente ao ensaio de Número de Cetano fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo método NBR 14759 (ASTM D 4737), cuja especificação fica estabelecida no valor mínimo de 45. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do Número de Cetano.

(7) Até 01.04.2007, data em que deverão estar sanadas as atuais limitações laboratoriais dos Produtores, apenas os óleos diesel que apresentarem teores de enxofre inferiores a 250mg/kg necessitarão ter suas lubricidades determinadas, e informadas à ANP, sem, contudo, comprometer a comercialização dos produtos.

No parâmetro aparência avalia-se quanto a:

- **Aspecto:** sendo visual, observa se o líquido é límpido e isento de impurezas.
- **Cor:** para o óleo diesel metropolitano sua coloração é característica do diesel, sendo amarelada, enquanto que para o óleo diesel interior é necessário adicionar um corante vermelho, para diferenciá-los a olho nu. Além do aspecto visual, a cor tem uma escala padrão e é medida por comparação com uma escala de cores.

No parâmetro composição avalia-se quanto a:

- **Teor de Biodiesel:** a partir de 01 de janeiro de 2008, é obrigatória a adição de biodiesel na composição do óleo diesel e isso tem que ser monitorado, para garantir que a quantidade está de acordo com a resolução vigente.
- **Enxofre total:** verifica-se se a quantidade de enxofre presente no diesel é o que está estabelecido na legislação, respeitando as diferenças entre os dois tipos, metropolitano e interior. O teor de enxofre é limitado para minimizar os efeitos de poluição atmosférica, principalmente em grandes centros urbanos.

No parâmetro volatilidade avalia-se quanto a:

- **Destilação:** dois pontos são monitorados, o T_{50} que é o ponto médio da destilação do combustível, onde 50 % em volume da amostra destilada é recuperada e deve ficar entre 245 a 310 °C, pois além destes limites pode ocorrer formação de fumaça e odores irritantes no escape; e T_{85} que é o ponto

que limita a presença de compostos muito pesados que podem gerar a emissão de material particulado, combustão incompleta, e dificuldade de escoamento a baixas temperaturas.

- **Massa específica:** mede o peso por volume do óleo diesel a 20 °C. Importante para o funcionamento dos injetores de diesel e está ligado a outras propriedades.
- **Ponto de fulgor:** é a menor temperatura na qual o produto vaporiza em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar quando se incide uma chama sobre o produto. Visa identificar a contaminação com produtos mais leves, como a gasolina, e está ligado ao manuseio e segurança do produto.

No parâmetro fluidez avalia-se quanto a:

- **Viscosidade a 40 °C:** verifica-se a fluidez do óleo diesel, medindo o tempo necessário para o escoamento da amostra em um capilar por gravidade, a temperatura constante, devendo estar entre 2,5 e 5,5 cSt. Abaixo desta faixa ocorre o desgaste das peças do motor, pois o sistema é autolubrificado; vazamentos na bomba de combustível; pouco diesel na câmara de combustão; maior trabalho realizado na bomba injetora; dificuldade na atomização do diesel (baixa dispersão dificultando a mistura) e combustão pobre, resultando em baixa energia gerada.
- **Ponto de entupimento a frio:** é a temperatura mais alta em que o combustível não flui ou demora mais do que o estabelecido pelo método para passar pelo filtro (por sucção). Indica a temperatura na qual se pode operar com o óleo

diesel sem problemas de escoamento. A amostra é resfriada até não escoar mais, ou até que demore em escoar de um ponto a outro.

No parâmetro combustão avalia-se quanto a:

- **Número de Cetano (NC):** mede a qualidade de ignição do óleo diesel. Combustíveis com alto NC geralmente possuem fácil partida a frio, combustão mais completa com menos resíduos e maior eficiência do motor.
- **Resíduo de carbono Ramsbottom:** Simula a formação de depósitos nas paredes do cilindro. Mede-se o resíduo formado devido a pirólise e evaporação dos 10 % finais da destilação do diesel. Após coletar o resíduo, este é pesado e colocado em um forno a 550 °C, levando em torno de 90 minutos. O resíduo remanescente é calculado como fração percentual da amostra original.
- **Cinzas:** é importante para verificar se há presença de sólidos abrasivos. A amostra é queimada, calcinada e depois pesada, não podendo ter em massa mais do que 0,02 %.

No parâmetro corrosão avalia-se quanto a:

- **Corrosividade ao cobre:** após uma lâmina de cobre ficar 3 horas a 50 °C imersa em diesel, compara-se o aspecto com lâminas padrão.

No parâmetro contaminantes avalia-se quanto a:

- **Teor de água e sedimentos:** mistura-se o diesel com benzeno ou tolueno e centrifuga-se e analisa-se o seu volume. Os sedimentos provocam os desgastes do motor e peças, além de obstrução de filtros e a água prejudica a combustão, formando emulsão e propicia a contaminação microbiana do combustível.

No parâmetro lubricidade avalia-se quanto a:

- **Lubricidade:** A lubricidade é um termo qualitativo que descreve a habilidade de um combustível em evitar a fricção e o desgaste entre superfícies metálicas em movimento relativo sob carga.

Dos diversos parâmetros físico-químicos que especificam o diesel para a utilização veicular, particularmente, a qualidade de ignição do diesel pode ser medida pelo Número de Cetano (NC) ou avaliada pelo Índice de Cetano Calculado (ICC).

O Número de Cetano é obtido através de um ensaio padronizado do combustível em um motor mono-cilíndrico, onde se compara o seu atraso de ignição em relação a um combustível padrão com número de cetano conhecido.

Até o ano 2006, somente o custo do motor CFR era da ordem de US\$ 500 mil, além dos custos operacionais e de instalação, o que não estimulava a existência de um parque de motores instalado muito numeroso. Com a introdução do IQT no mercado brasileiro como instrumento de medida do DCN a partir de 2007, um motor CFR passou a ter custo estimado em US\$ 250 mil, o que demonstra o quanto a tecnologia de câmara de volume constante está revolucionando a avaliação do atraso de ignição.

O alto custo de investimento para medir o número de cetano ou o número de cetano calculado, além da necessidade de padrões químicos e técnicos qualificados estimulam o desenvolvimento de correlações para avaliação do Índice de Cetano Calculado e é o ponto principal do presente trabalho.

2.2 O Índice de Cetano

O Número de Cetano, ou alternativamente o Índice de Cetano Calculado, é uma propriedade das mais significantes para especificar a qualidade de ignição de qualquer combustível para motores de combustão interna do ciclo diesel [RAMADHAS, 2006]. Segundo a Resolução nº 15/2006 da ANP, o valor mínimo do número de cetano no diesel para que possa ser comercializado no Brasil é de 42. Esta propriedade depende de um número grande de fatores, entre eles os tipos de petróleo empregados para processamento, condições operacionais nas refinarias, armazenamento e distribuição, compostos químicos presentes tais como nitrogenados e peróxidos [MA *et al.* 1999] e, mais recentemente, o biodiesel. Historicamente, o óleo diesel tinha um conteúdo de parafinas de 40 % (m/m) [AGARWAL *et al.* 2007]. A parafina promove a ignição do combustível nas temperaturas da câmara de combustão e eleva o número de cetano. Óleos crus pobres em parafinas resultam em um óleo diesel com número de cetano baixo. Com o aumento da demanda por diesel provocada pela estrutura de transporte no Brasil, o diesel passou a ser produzido por processo de craqueamento catalítico de frações pesadas de petróleo, além de adição de frações leves, o que o tornou mais inflamável e com maior teor de olefinas.

O número e o índice de cetano avaliam a característica de auto-ignição do diesel. Tanto um motor a diesel quanto um motor de ciclo Otto operam em quatro estágios: injeção, compressão, ignição e expansão, e exaustão. A diferença marcante entre estes dois tipos de motor é que enquanto num motor de ciclo Otto a ignição se dá através de uma faísca, no motor de ciclo diesel a ignição se dá pela instabilidade térmica do combustível. Assim, para manter a sincronicidade entre as

câmaras de combustão do motor de ciclo diesel é fundamental que a mistura ar-combustível entre em ignição espontaneamente assim que seja formada.

Como o parque de motores CFR diesel instalado é limitado devido aos custos de instalação e operação, a alternativa para avaliação do atraso de ignição é utilizar resultados de ensaios mais simples e baratos para prever o valor do número de cetano através de uma correlação matemática. O índice de cetano é calculado através de uma equação que utiliza os valores obtidos em um ensaio de densidade e de destilação do diesel [SONG et al., 2000]. É fato que quanto maior o atraso de ignição, menor é o número de cetano, portanto, pior é qualidade do diesel. Este atraso da ignição é prejudicial ao motor porque pode causar um acúmulo de combustível na câmara de combustão, o que causa uma explosão posterior muito forte que danifica o motor [HIGGINS et al., 1998].

Dependendo das características do petróleo e da demanda de consumo, nem sempre é possível atender a Resolução ANP nº 15/2006 quanto à qualidade de ignição. Mesmo utilizando misturas de petróleo de diversas origens na produção do diesel, algumas refinarias brasileiras podem adicionar um composto que tem como função aumentar o número de cetano, conhecido como melhorador de cetano ou *booster* de cetano. Um diesel obtido de um petróleo mais pesado, que é a característica do petróleo brasileiro Marlim, terá menor número e índice de cetano; logo, o uso do aditivo é justificado pelo maior emprego de petróleo nacional na matéria-prima que vai para processamento.

O número de cetano adequado para motores diesel, em geral situa-se na faixa de 40 a 60. Valores inferiores a 40 podem causar fumaça na descarga, com aumento de consumo, perda de potência e aumento de ruído (batida diesel). Por outro lado, se o diesel proporciona que o motor arranque com facilidade e opere

satisfatoriamente tanto em marcha lenta quanto com carga total, não se verificará ganhos significativos com o aumento do número de cetano, podendo-se até piorar o desempenho para valores muito altos [CAMPOS *et al.*, 1989].

Melhoradores de cetano são aditivos adicionados ao diesel em concentração menor que 1 % que diminuem o atraso de ignição por efeito direto ou indireto.

O índice de cetano calculado apresenta algumas limitações, segundo a ASTM D 4737:

- Não é aplicável a combustíveis contendo aditivos para elevar o número de cetano, pois atualmente a equação não prevê a utilização dos melhoradores de cetano e nem de biodiesel;
- Não é aplicável a hidrocarbonetos puros, combustível sintético, alquilados, ou derivados de alcatrão de hulha, pois não foram utilizados dados destes tipos de combustível para determinar as constantes da equação;
- A correlação é boa para combustíveis de certo tipo, mas é falha se forem comparados combustíveis de composição de hidrocarbonetos muito diferentes. Assim, é possível que o valor do índice de cetano não represente a qualidade do combustível se a amostra for muito diferente das que foram utilizadas na etapa de obtenção da equação do ICC;
- Os resultados podem ser pouco precisos, quando a correlação é usada para petróleos, resíduos ou produtos tendo o ponto final abaixo de 260 °C.

O índice de cetano apresenta correlação com o número de cetano e é determinado pelas refinarias, distribuidoras e revendedoras como substituto do mesmo, pela sua praticidade. É calculado a partir da densidade e temperaturas da curva de destilação de recuperação de 10 %, 50 % e 90 % do produto.

Existe uma equação que utiliza apenas duas variáveis para o cálculo do ICC desenvolvida por um grupo da ASTM (American Society for Testing Materials), apresentada na norma ASTM D 976, também conhecida como ICC de dois parâmetros.

$$ICC = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554T_{50} + 97,803(\log T_{50})^2 \quad (1)$$

onde

D = densidade a 15 °C, (g/cm³)

T₅₀ = temperatura da destilação de 50 % do produto, (°C)

A equação 1 foi substituída por outra que leva em consideração um número maior de pontos da curva de destilação, apresentada nos métodos ASTM D 4737 e na versão da NBR 14759 (2007). Existem duas versões para essas normas. Uma equação é do tipo não linear, apresentada na equação (2), e uma linear que é apresentada na equação (3) para teores de enxofre entre 16 e 500 ppm.

$$ICC = 45,2 + 0,0892T_{10N} + [0,131 + 0,901B]T_{50N} + [0,0523 - 0,42B]T_{90N} + 0,00049[(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + 107B + 60B^2 \quad (2)$$

onde:

$$T_{10N} = T_{10} - 215$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310$$

T₁₀ = temperatura na qual 10 % da amostra destilou (°C)

T₅₀ = temperatura na qual 50 % da amostra destilou (°C)

T₉₀ = temperatura na qual 90 % da amostra destilou (°C)

$$B = \exp [- 3,5 * (D - 0,85)] - 1$$

D = densidade a 15 °C, é obtida por correção em software específico a partir da densidade a 20 °C.

$$ICC = -386,26D + 0,1740T_{10} + 0,1215 T_{50} + 0,01850T_{90} + 297,42 \quad (3)$$

onde:

D = densidade a 15 °C, é obtida por correção em software específico a partir da densidade a 20 °C.

T_{10} = temperatura na qual 10 % da amostra destilou (°C)

T_{50} = temperatura na qual 50 % da amostra destilou (°C)

T_{90} = temperatura na qual 90 % da amostra destilou (°C)

A adição de substâncias químicas termicamente instáveis ao diesel que iniciam a combustão na câmara do motor diminui o atraso de ignição de um combustível mais estável do que o desejável. As substâncias que aumentam a tendência a detonar o combustível dos motores de ignição, com poucas exceções, facilitam a ignição no final da etapa de compressão. Os compostos antidetonantes como o chumbo-tetra-etila tendem a dificultar a ignição durante a compressão. Os melhoradores de cetano mais comuns são o nitrato de amila, o nitrato de etila e o nitrato de 2-etilhexila, entre outros.

2.3 Aditivos do óleo diesel

São produtos químicos adicionados em pequenas quantidades (ppm), com a finalidade de melhorar a qualidade, desempenho ou corrigir alguma deficiência dos produtos derivados do petróleo, podendo ser adicionados ao óleo diesel quando necessário.

2.3.1 Anticorrosivo

Têm função de evitar a corrosão do aço do sistema de combustível, linhas de transferência e tanques [FARAH, 2006].

Exemplos: ácidos orgânicos, aminas e fosfato de amina.

2.3.2 Antiespumante

Tem função de reduzir a formação de espuma, propiciar rapidez no abastecimento e enchimento total do veículo [FARAH, 2006].

Exemplos: organo-silicones, fluorosilicones, éteres de polietilenoglicol.

2.3.3 Antioxidante

Agentes químicos que retardam a decomposição por oxidação do óleo, adiando o seu espessamento e a formação de compostos ácidos, borras, lodos e vernizes [CASSELLA et al., 2006].

Exemplos: 2,6 di-terc-butil-4-metilfenol, aminas secundárias [SONG et al., 2000].

2.3.4 Desemulsificante

Tem função de evitar a emulsão com água em tanques de armazenamento, além de quebrar as emulsões formadas com moléculas do combustível [FARAH, 2006].

Exemplos: surfactantes siliconados.

2.3.5 Desativador de metais

Atuam como quelantes, formam complexos com os metais presentes nos motores [FARAH, 2006].

2.3.6 Melhorador de lubricidade

São compostos que possuem afinidade por superfícies metálicas. Há a formação de um filme que evita o contato metal-metal, que poderia acentuar o desgaste sob cargas leves e moderadas. A concentração de 50 a 200 ppm geralmente é suficiente para corrigir a lubricidade para os níveis adequados. [MITCHELL, 2001; ANASTOPOULOS et *al.*, 2001; BERNASCONI et *al.*, 2001]

Exemplos: ésteres, amidas e ácidos graxos, em alguns casos solubilizados em solvente aromático.

2.3.7 Melhorador de escoamento

Promovem a adequação da viscosidade do combustível para faixas especificadas pelos fabricantes de veículos e de sistemas de injeção [FARAH, 2006].

Exemplos: poliamidas e aminas.

2.3.8 Dissipador de cargas estáticas

Utilizado, quando necessário, para aumentar a condutividade elétrica [FARAH, 2006].

2.3.9 Detergente

Tem função de evitar a formação de depósitos no sistema de ignição resultando numa melhora de combustão, economia e redução de fumaça negra [FARAH, 2006].

Exemplos: poliglicóis, poliéter aminas.

2.3.10 Dispersante

Têm função de formar agregados com precursores coloidais dispersos em solução, evitando a aglomeração e precipitação de partículas insolúveis, os

depósitos no sistema injetor e aumentando o tempo de vida útil do sistema de filtração [FARAH, 2006].

Exemplos: poliisobutileno auccinimidas, polimetacrilatos.

2.3.11 Melhorador de Cetano

Promove o início da ignição por ser uma substância termicamente instável, sendo muitas vezes um explosivo. Segundo FLEISCHHACKER *et al.* [2001] há uma lista de aditivos com os quais se observa melhora no número de cetano e uma redução na emissão de particulados do motor. Entre estes estão: nitroalcanos, nitrosamina, nitrito alquídic e nitrato alquílico. A quantidade adicionada fica entre 100 e 400 ppm de aditivo, pois quantidades muito pequenas não surtem efeito e grandes quantidades tornam a mistura explosiva.

O valor do número de cetano está intimamente ligado à composição química do combustível. Assim, hidrocarbonetos saturados, de cadeia longa e não ramificados têm naturalmente maior número de cetano e queimam mais facilmente que aqueles com cadeia curta, ramificada ou com componentes insaturados.

Sua identificação e quantificação são de extrema importância. Segundo LAURO [2006] este é um produto importado e tem um custo de US\$ 2,00/kg e para uma refinaria que produz até 30.000 m³ diários de diesel, o uso de 100 ppm em volume deste aditivo, representa um custo diário de US\$ 6.000,00.

2.4 Biodiesel

Biodiesel “é todo combustível obtido de biomassa que possa substituir, parcial ou totalmente, o óleo diesel de origem fóssil em motores de ignição por compressão (motores ciclo diesel) automotivos e estacionários” [BONOMI, 2007].

Segundo MA & HANNA [1999] o biodiesel é um combustível diesel alternativo, feito das fontes biológicas renováveis tais como os óleos vegetais e as gorduras animais. É biodegradável e não tóxico, tem perfis baixos da emissão e, assim, é ambientalmente benéfico.

A utilização direta de óleos vegetais em motores de ciclo diesel forma camadas de material nas paredes e válvulas internas do motor, acelerando o desgaste por corrosão e, em muitos casos, causa a fundição do motor. Para solucionar os inconvenientes do uso direto de óleos vegetais nos motores diesel, estudos iniciados na Bélgica em 1940 visaram a transesterificação. O protótipo de Diesel utilizava óleo de amendoim transesterificado para poder funcionar.

Em 1981, quando ainda não se falava em biodiesel no Brasil, foi feita a produção em escala semi-industrial da mistura de ésteres etílicos com o óleo de dendê, para utilização direta em motores diesel. O processo industrial não apresentou dificuldades técnicas, sendo muito baixo o consumo energético para sua obtenção [MARTINS, 1981]. De diversos métodos disponíveis para produzir o biodiesel, a transesterificação de óleos naturais e as gorduras, com metanol ou etanol, é, atualmente, o método escolhido. O objetivo do processo é abaixar a viscosidade do óleo ou da gordura [MA & HANNA, 1999], com o inconveniente de gerar glicerina como subproduto.

Nos últimos anos, a preocupação com os problemas ambientais e de energia encorajou muitos pesquisadores para investigar a possibilidade do uso de combustíveis alternativos ao petróleo e seus derivados. Entre eles, o biodiesel, produzido de diferentes óleos vegetais (soja, canola, mamona, pinhão manso e girassol são exemplos), se apresenta muito interessante por diversas razões:

- Pode substituir o óleo diesel em motores de combustão interna sem muitos ajustes;
- Somente uma pequena redução no desempenho é reportada;
- Emissão de enxofre quase nula;
- Tem origem renovável e subprodutos que podem ter valor econômico;
- Emissão de poluentes comparáveis com as do óleo diesel.

Por essas razões, muitas campanhas têm sido feitas em muitos países para introduzir e promover o uso de biodiesel. Entretanto, algumas incertezas ainda existem sobre as reais potencialidades do biodiesel como substituto do óleo diesel devido a sua oxidação [PEREIRA, 2007].

Quimicamente o biodiesel é uma mistura de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos [MEHER, 2004], obtidos da reação química de transesterificação de qualquer triglicerídeo (óleos vegetais, óleos/gorduras animais, reaproveitamento de óleos usados em frituras e de rejeitos da extração e purificação de diversos óleos) com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol na presença de um catalisador ácido ou básico. Como resultado, obtêm-se ésteres de ácidos graxos metílicos ou etílicos (biodiesel) e a glicerina [RAMADHAS, 2003].

Há registros da utilização do combustível de óleos vegetais ou de seus ésteres, conhecidos como biodiesel, desde a montagem dos primeiros protótipos de motores de ignição por compressão por Rudolf Diesel, no final do século XIX [MIRAGAYA, 2005].

O maior produtor e consumidor mundial de biodiesel é a Alemanha, responsável por cerca de 42 % da produção mundial. Sua produção é feita a partir da canola, e sua torta é utilizada principalmente para nitrogenização do solo. A extração do óleo gera farelo protéico, usado como ração animal. O biodiesel é

distribuído de forma pura, isento de mistura ou aditivos, para a rede de abastecimento de combustíveis composta por cerca de 1700 postos [DANTAS, 2006].

O Brasil, devido a sua grande extensão territorial e seu clima propício a plantação de sementes oleaginosas, é um país com grande potencial para exploração da biomassa para fins alimentícios, químicos e energéticos [DANTAS, 2006].

Estudos divulgados pela National Biodiesel Board, dos Estados Unidos, confirmam estes dados, afirmando que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição de 60 % da demanda mundial de óleo diesel mineral [CONCEIÇÃO, 2005] e [COSTA NETO, 1993].

O Governo brasileiro lançou em 06 de dezembro de 2004 [ROUSSEFF, 2004] o marco regulatório que estabeleceu as condições legais para a introdução do biodiesel na Matriz Energética Brasileira de combustíveis líquidos, de acordo com o PNPB (Programa Nacional de produção e Uso de Biodiesel). A Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 estabelece a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. Esse percentual obrigatório será de 5 % oito anos após a publicação da referida lei (em 2013), havendo um percentual obrigatório intermediário de 2 % três anos após a publicação da mesma (em 2008). A adição de 2 % de biodiesel ao óleo diesel consumido no Brasil, cria um mercado interno potencial de 800 milhões de litros/ano, o que equivale a um ganho na balança comercial brasileira, com a diminuição das importações de petróleo da ordem de US\$ 160 milhões/ano. Para a mistura de 5 % de biodiesel ao diesel consumido, o

ganho na balança comercial brasileira pode corresponder a US\$ 400 milhões/ano, mantida constante a previsão de consumo de diesel de 40 bilhões de litros/ano.

É importante ressaltar que as características físico-químicas do biodiesel a ser utilizado em motores devem respeitar os limites da especificação proposta na Resolução nº 42/2004 da ANP para preservar a vida útil desses motores, eventualmente comprometida por excessiva formação de depósitos e contaminação do óleo lubrificante, entre outros aspectos ligados à operação dessas máquinas térmicas. É esta avaliação que está sendo realizada através de testes em frota acordados entre a Indústria Automobilística e o Governo, visando, principalmente, validar a mistura de porcentagens superiores a 5 % de biodiesel no óleo diesel comercializado.

No biodiesel, as duas moléculas de oxigênio da ligação do éster têm a capacidade de melhorar a combustão, similar à maneira que os oxigenados reduzem as emissões de carbono na gasolina [SUPPES *et al.*, 1999]. O conteúdo de oxigênio pode também reduzir a formação de fuligem, visto que a formação da mesma é um resultado da falta de oxigênio. De acordo com SUPPES *et al.* [1996], o alto número de cetano do biodiesel está relacionado com o aumento do número de carbono da cadeia de hidrocarbonetos (12 a 20 carbonos) comparado ao óleo diesel padrão. O número de cetano do biodiesel varia normalmente entre 40 e 60, mas pode chegar a valores superiores a 100 por processos especiais como a hidrogenação [SUPPES *et al.*, 1999].

A lubricidade é extremamente importante para minimizar o desgaste entre as partes metálicas em movimento e nos injetores do combustível diesel. Para aumentar a lubrificação do óleo diesel, aditivos lubrificantes também são utilizados industrialmente. MUNSON e HERTZ [1999] e KNOTHE e STEIDLEY [2005]

analisaram o desempenho do biodiesel como aditivo lubrificante e concluíram que esta propriedade melhora com a adição de biodiesel.

2.5 Quimiometria

A Quimiometria pode ser definida como a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e lógica formal para o tratamento de dados químicos, de forma a extrair uma maior quantidade de informações e melhores resultados analíticos. A princípio esses métodos foram desenvolvidos e empregados em outras áreas do conhecimento, enquanto que as soluções dos problemas em química analítica eram obtidas através de métodos tradicionais de análises por via úmida como, titulação, precipitação, reações específicas, entre outras. Foi então que alguns químicos, como S. Wold (Umea University - Suécia), se intitularam como quimiométricos dando origem a uma nova área dentro da química analítica [BORGES, 2001; BRUNS *et al.*, 1995].

Este conjunto de técnicas enfoca o estudo de medidas analíticas baseando-se na idéia da observação indireta, relacionando essas medidas à composição química de uma substância e deduzindo o valor de uma propriedade de interesse através de alguma relação matemática. Devido à sofisticação das técnicas analíticas, novos métodos quimiométricos são desenvolvidos até hoje, com o objetivo de resolver problemas de análise de dados multivariados.

Atualmente a disponibilidade de equipamentos de análise de compostos químicos é grande de modo que é possível avaliar propriedades diversificadas de misturas químicas complexas. Segundo FERREIRA *et al.* [1999] a aquisição de dados principalmente na área de química analítica atingiu um ponto bastante sofisticado com o acoplamento de instrumentos aos computadores, gerando uma gama muito grande de informações, que são muitas vezes complexas e variadas. É

claro que é necessário tratar os resultados de espectro com ferramentas matemáticas e estatísticas adequadas.

Não é difícil conseguir um conjunto de propriedades físico-químicas que avaliam a qualidade do diesel produzido. Logo, para fazer uma avaliação de dados do óleo diesel é preciso utilizar uma ferramenta que analise as diversas variáveis envolvidas e apresente uma tendência.

Para prever um modelo matemático adequado que seja representativo no número de cetano sem utilizar um motor CFR ou o IQT (*Ignition Quality Tester*) utiliza-se como ferramenta o software Matlab®, onde, aplica-se o PLS (Mínimos Quadrados Parciais) [RIBEIRO,2001]. Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de sanar uma deficiência que o Brasil tem enfrentado para analisar as características do óleo diesel com relação ao número de cetano, pois são poucas as Instituições que possuem uma destas duas tecnologias para analisar esta característica e como a fórmula do índice de cetano não prevê o uso de melhorador, não se aplica ao óleo diesel comercializado no país.

Conforme o objetivo do estudo, a análise quimiométrica pode ser dividida em algumas áreas aplicadas atualmente como: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada, monitoramento e modelagem de processos multivariados, métodos de inteligência artificial, dentre outros [OTTO, 1999; BEEBE *et al.*, 1998].

A análise de componentes principais (PCA) é valiosa, pois permite uma análise mais simples de dados aparentemente complexos ou quando há uma grande quantidade de informações disponíveis. Nesta análise, as coordenadas que descrevem o sistema são transformadas em um novo sistema de eixos ortogonais

mais convenientes à análise dos dados, chamadas componentes principais e que não têm correlação entre si. Programas comerciais de computador, como o Matlab®, permitem a aplicação do PCA a um conjunto grande de dados.

Segundo RIBEIRO [2001], a análise de componentes principais (PCA) é uma técnica de estatística multivariada que permite uma redução da dimensão dos dados originais para uma melhor visualização. A PCA é um ponto de partida para vários métodos de análise multivariada. Neste método, cada uma das componentes é gerada a partir da combinação linear das variáveis originais e são ortogonais entre si.

2.5.1 Calibração Multivariada

A calibração multivariada pode ser definida como uma série de operações que estabelecem, sob condições específicas, uma relação entre medidas instrumentais e valores para uma propriedade de interesse correspondente [BRERETON, 2000].

Um modelo de calibração multivariada é uma função matemática (f) que relaciona dois grupos de variáveis, uma delas denominada dependente (Y) e a outra denominada independente (X):

$$Y = f(X) = Xb \quad (4)$$

A etapa de ajuste do modelo matemático representa a calibração e por isso o conjunto de dados empregados para essa finalidade é chamado de conjunto de calibração. Os parâmetros do modelo são denominados de coeficientes de regressão (b) determinados matematicamente a partir dos dados experimentais [HELLAND, 1998; MARTENS *et al.*, 1996].

O passo seguinte à calibração é a validação. Nesta etapa, as variáveis independentes obtidas, para um outro conjunto de amostras são utilizadas em

conjunto com o coeficiente de regressão, para calcular os valores previstos para a variável dependente. No conjunto de validação utilizam-se as amostras cujas variáveis dependentes sejam conhecidas para que seja possível estabelecer uma comparação entre os valores previstos pelo modelo e os valores conhecidos previamente através de uma metodologia padrão, o que permitirá a avaliação do modelo de calibração proposto [MARTENS *et al.*, 1996].

Em calibração multivariada, mais de uma resposta instrumental é relacionada com a propriedade de interesse. Esses métodos de calibração possibilitam a determinação simultânea e análises mesmo sem resolução. Isso faz com que os modelos de calibração multivariada sejam alternativos quando os métodos univariáveis não são aplicáveis. Neste tipo de calibração a resposta instrumental é representada na forma de matriz, enquanto a propriedade de interesse, determinada por uma metodologia padrão, é representada por um vetor [MARTENS *et al.*, 1996].

Em diversos setores da química, como no caso da indústria de petróleo, se faz necessário o estudo de diversas propriedades de um determinado produto, as quais podem estar relacionadas a diversas variáveis. Neste sentido, o uso de ferramentas estatísticas pode ser de uma ajuda valiosa na determinação destas propriedades, bem como do efeito das diferentes variáveis sobre tais propriedades, proporcionando menor tempo e custo no desenvolvimento do produto.

GELADI [2003] afirma que o surgimento da Quimiometria se deve a dois fatores:

- A introdução de equipamentos que fornecem respostas contendo enorme quantidade de variáveis por amostra;
- Ao aumento do acesso a computadores.

HOPKE (2003) destaca em seu trabalho de revisão que uma das maiores áreas de estudo do Quimiometria relacionados à química analítica inclui a calibração multivariada. A análise de dados através da calibração multivariada permite o estudo de sistemas com varias espécies presentes [FERREIRA *et al.*, 1999].

Portanto o uso de modelos de calibração multivariada para obtenção de dados quantitativos apresenta uma série de vantagens, pois podem ser utilizados em sistemas complexos apresentando bons resultados [BRO, 2003].

2.5.1.1 Mínimos Quadrados Parciais – PLS

O PLS é considerado o método de regressão mais utilizado para a construção de modelos de calibração multivariada a partir de dados de primeira ordem [BEEBE *et al.*, 1998].

Para este método a informação de Y é incorporada, de forma que cada PC do modelo sofre uma pequena modificação para buscar a máxima covariância entre X e Y e passa a receber a terminologia de Variável Latente (VL) [OTTO, 1999].

O modelo é obtido através de um processo iterativo, no qual se otimiza ao mesmo tempo a projeção das amostras sobre os pesos, para determinação dos escores, e o ajuste por uma função linear dos escores da matriz X aos escores da matriz Y de modo a minimizar os desvios. Essa otimização simultânea ocasiona pequenas distorções nas direções dos pesos, de modo que, rigorosamente, eles perdem a ortogonalidade, levando a pequenas redundâncias de informação. Porém são essas pequenas redundâncias que otimizam a relação linear entre os escores, e estas distorções da ortogonalidade entre os componentes principais no PLS fazem

com que não sejam mais componentes principais e sim variáveis latentes (VLs) [VANDEGINSTE *et al.*, 1998; BEEBE *et al.*, 1987].

O PLS entende o conceito do modelo inverso (propriedade como função medida instrumental) trocando as variáveis originais por um subconjunto truncado das variáveis latentes dos dados originais. Considerando um caso geral para a determinação de mais espécies de interesse, logo Y é uma matriz de dimensão $(n \times z)$, em que o número de colunas de X , tem-se a decomposição de ambas as matrizes X de dimensão $(n \times m)$ e Y em suas matrizes de escores e pesos:

$$X = WP^T + EX = \sum W_h P_h^T + E_x \quad (5)$$

$$Y = UQW + EY = \sum u_h q_h^T + E_y \quad (6)$$

onde X é a matriz de dados (medida instrumentalmente), Y é a matriz de resposta (Número de cetano derivado, neste estudo), W e U são escores para as duas matrizes de dados, P e Q são os respectivos pesos, h é o número de VLs, E_x e E_y são os respectivos resíduos compostos pelas VLs descartadas, ou seja, as matrizes que contém a parte não modelada [MILLER *et al.*, 2000; VANDEGINSTE *et al.*, 1998; BEEBE *et al.*, 1998].

Uma relação linear é, então, estabelecida entre os escores de X e os escores de Y para cada VL [OTTO, 1999]:

$$U_h = b_h t_h \quad (7)$$

em que b_h é o vetor de coeficientes de regressão do modelo linear para cada VL, obtido através de:

$$B_h = \frac{u_h^T t_h}{t_h^T t_h} \quad (8)$$

No final do processo, a variância explicada pela primeira VL será maior que a variância explicada pela segunda VL e a terceira VL explicará uma variância menor que a segunda VL, e assim sucessivamente até o número de VLs definido e o algoritmo, geralmente, converge rapidamente [VANDEGINSTE *et al.*, 1998; GELADI, 1986].

Neste trabalho, os modelos de PLS foram construídos utilizando o PLS Toolbox versão 4.1 (*Eigenvector Research*) para o Matlab 7.1 (*MathWorks*), ambos licenciados para o LACAUT ets.

2.6 Otimização

A otimização pode ser definida como um conjunto de procedimentos através dos quais se busca encontrar uma direção que maximize ou minimize uma função objetivo, almejando-se sempre o melhor aproveitamento dos recursos disponíveis. A estratégia adotada nessa busca é que caracteriza os diferentes métodos de otimização existentes.

A formulação matemática do problema de otimização fundamenta-se na busca pelo extremo de uma ou mais funções representativas do problema, sujeito ou não a restrições (equações 9).

$$\begin{array}{llll}
 \text{Maximizar} & & & \\
 \text{ou Minimizar:} & f(x_1, x_2, \dots, x_n) & & \text{(função-objetivo)} \\
 \\
 \text{Sujeito a:} & \left. \begin{array}{l} h_i(x) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m \\ g_j(x) \leq 0, \quad j = 1, 2, \dots, r \end{array} \right\} & & \begin{array}{l} \text{(Restrições de} \\ \text{comportamento)} \end{array} \\
 & & & (9) \\
 & x_k^{(L)} \leq x_k \leq x_k^{(U)} \quad k = 1, 2, \dots, n & & \begin{array}{l} \text{(Restrições laterais nas} \\ x_k \text{ variáveis)} \end{array}
 \end{array}$$

Para otimização são necessários modelos quantitativos. A modelagem é útil pois ajuda a reduzir experimentos, observações, custos, entre outros. É preciso ponderar bem o custo/benefício, pois nenhum modelo é perfeito. Um processo real pode ter informações nem sempre disponíveis ou válidas num modelo.

Alguns conceitos e definições importantes referentes aos problemas de otimização são apresentados a seguir, de forma a facilitar a compreensão do presente trabalho [SHEHATA e LEITE, 1999].

- **Variável de Projeto** → São os parâmetros que se alteram durante o processo de otimização. Elas podem ser classificadas em dois tipos: variáveis de dimensionamento (contínuas ou discretas) e variáveis de decisão.
- **Função-objetivo** → Função a qual se pretende minimizar ou maximizar, consistindo em um critério para julgar se uma configuração de projeto é melhor que a outra. Ela pode ser classificada como multidimensional, quando se pretende otimizar mais de uma variável, ou unidimensional.
- **Restrições de Projeto** → São as funções de igualdade e desigualdade que descrevem e caracterizam as situações limítrofes de projeto. Podem ser de dois tipos: *restrições laterais*, as quais limitam os valores das variáveis de projeto e *restrições de comportamento*, que definem as condições limites desejáveis de tensões ou deslocamentos, por exemplo.
- **Espaço de Busca** → É o conjunto, espaço ou região que compreende as possíveis ou viáveis soluções do problema a ser otimizado, sendo caracterizado pelas funções de restrição.
- **Ponto Ótimo** → É o ponto pertencente ao espaço de busca, que se caracteriza pelo vetor das variáveis de projeto que otimizam a função-objetivo.

- **Valor Ótimo** → É o valor da função-objetivo no ponto ótimo.
- **Solução Ótima** → É o par formado pelo ponto ótimo e o valor ótimo, podendo ser de quatro diferentes tipos: *local* quando o valor ótimo é localizado, *global* quando o valor ótimo é global na região viável, *restringida* quando atende a todas as restrições impostas e *não-restringidas* quando deixa de atender a pelo menos uma das restrições.

De acordo com a natureza e/ou com as restrições do problema, pode-se dividir os métodos de otimização em dois grupos principais: a programação linear e a programação não-linear.

2.6.1 – Programação Linear

A programação linear (PL) tem como objetivo encontrar a solução ótima em problemas onde a função-objetivo e todas as restrições são representadas por funções (equações ou inequações) lineares das variáveis de projeto. Segundo LUENBERGER [1984], qualquer problema de programação linear pode ser representado por uma “formulação padrão” (equações 10):

$$\begin{aligned}
 \text{Maximizar ou Minimizar:} \quad & Z = c_1 x_1 + c_2 x_2 + \dots + c_n x_n \\
 \text{Sujeito a:} \quad & a_{11} x_1 + a_{12} x_2 + \dots + a_{1n} x_n = b_1 \\
 & a_{21} x_1 + a_{22} x_2 + \dots + a_{2n} x_n = b_2 \\
 & \dots \\
 & a_{m1} x_1 + a_{m2} x_2 + \dots + a_{mn} x_n = b_m \\
 & x_1 \geq 0, x_2 \geq 0, \dots, x_n \geq 0.
 \end{aligned} \tag{10}$$

onde Z é a função-objetivo, x_i são as variáveis ou incógnitas e b_i , c_i e a_{ij} são as constantes do problema.

2.6.2 – Programação Não-Linear

A Programação Não-Linear (PNL) trata dos problemas onde a função-objetivo ou alguma(s) das restrições do problema são funções não-lineares das variáveis envolvidas. Pode-se dividi-la em duas grandes famílias: os métodos determinísticos e os não-determinísticos.

2.6.2.1 – Métodos Determinísticos

Os métodos determinísticos, também denominados de métodos clássicos, em geral são baseados no cálculo de derivadas de primeira ordem ou em aproximações destas, ou também no cálculo de derivadas parciais de segunda ordem. A procura do ponto ótimo usa as coordenadas do ponto corrente (x_k) como ponto de partida para a próxima iteração ($k+1$). Em geral, a resolução de problemas sem restrições consiste em se aplicar, de forma iterativa, a equação abaixo:

$$X_{k+1} = X_k + \lambda_k d_k \quad (11)$$

onde λ_k é o passo de cálculo e d_k é a direção de busca do ponto ótimo.

O passo de cálculo controla a evolução da solução e o seu valor pode ser obtido por métodos do tipo *Golden Section* (Seção Áurea), Fibonacci, e outros. A descrição destes métodos pode ser encontrada em ADBY [1974] e BOX *et al.* [1969].

A diferença entre os diferentes métodos de PNL para solução de problemas de otimização consiste no modo de determinação do vetor d_k .

Existem também dentro da PNL métodos para minimização de funções que não usam derivadas, também conhecidos por métodos de pesquisa, dentre os quais destacam-se o de Hooke e Jeeves, o de Rosenbrock e o de Powell [BOX *et al.*, 1969; MATEUS, 1986].

Abaixo são apresentados métodos de otimização sem restrições: o método do Gradiente, o de Newton, o do Gradiente Conjugado e os métodos Quasi-Newton.

2.6.2.1.1 Método Simplex

Desenvolvido na década de quarenta, é um método de otimização dentro da programação não-linear. A figura geométrica formada por $n+1$ pontos em um espaço dimensional n é chamada simplex. Quando os pontos são eqüidistantes, o simplex é dito regular.

O método consiste em comparar os valores da função objetiva com $n+1$ vértices de um simplex geral e mover o simplex gradualmente em direção ao ponto ótimo durante o processo iterativo. O passo de otimização é fixado pelo tamanho da figura, e esta é rebatida usando o centróide como referência e o maior valor da função objetiva. A busca segue até circular o mínimo, a partir daí, o tamanho da figura reduz-se até conseguir a precisão desejada.

As seguintes equações podem ser usadas para gerar os vértices de um simplex regular com dois espaços dimensionais:

$$X_i = X_0 + pu_j + \sum_{j=1, j \neq i}^n qu_j, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (12)$$

onde:

$$p = \frac{a}{n\sqrt{2}} \left(\sqrt{n+1} + n - 1 \right); \quad (13)$$

$$q = \frac{a}{n\sqrt{2}} \left(\sqrt{n+1} - 1 \right) \quad (14)$$

X_o é o ponto inicial e u_j é o vetor unitário ao longo da coordenada do eixo j .

Nelder e Mead ampliaram o conceito de simplex fazendo com que seu tamanho se adaptasse ao longo do processo de otimização. A vantagem do método é que não é necessário avaliação de derivadas durante a otimização [RAO,1996].

Os problemas de minimização podem ser transformados em problemas de maximização considerando-se que:

$$\text{Minimizar } f(x) = - \text{Maximizar } \{-f(x)\} \quad (15)$$

2.6.2.1.2 Método do Gradiente

Também conhecido como método de Cauchy ou máximo declive (*steepest descent*), é um dos mais antigos e conhecidos métodos de minimização de funções. É bastante simples em termos computacionais, mas tem convergência lenta chegando muitas vezes a não convergir em um tempo razoável. Tal convergência depende da forma da função ou do peso relativo de cada variável.

É um método que utiliza poucas informações, exigindo apenas as derivadas de primeira ordem para o cálculo do gradiente. Como o gradiente aponta na direção de maior crescimento da função no ponto, o método procura em cada ponto caminhar na direção oposta ao gradiente. Portanto, a direção de busca é a direção oposta ao gradiente.

O método do gradiente é definido pelo algoritmo iterativo

$$X_{k+1} = X_k + \lambda_k d_k \quad (16)$$

onde $d_k = -\nabla f(x_k)$ e λ_k é um escalar não-negativo que minimiza $f(x_k + \lambda_k d_k)$.

Em outras palavras, a partir de X_k , procura-se ao longo da direção d_k um mínimo sobre esta direção, dado por X_{k+1} .

2.6.2.1.3 Método de Newton

O princípio deste método é minimizar uma função f através de uma aproximação local por uma função quadrática, sendo, assim, uma extensão do método do gradiente. As aproximações quadráticas ganham importância à medida que se chega perto do ponto ótimo do problema, sendo melhores do que as lineares.

Próximo de x_k , tem-se uma aproximação para $f(x)$ dada pela Série de Taylor truncada:

$$f(x) \approx f(x_k) + \nabla f(x_k)(x - x_k) + 0,5(x - x_k)^T F(x_k)(x - x_k) \quad (17)$$

onde $F(x_k)$ é a matriz Hessiana no ponto x_k .

O método é executado em um processo iterativo tal que:

$$x_{k+1} = x_k - \lambda_k [F(x_k)]^{-1} \nabla f(x_k) \quad (18)$$

onde $[F(x_k)]^{-1}$ é a inversa da matriz Hessiana da função $f(x)$, e é interpretada como sendo uma correção na direção $-\nabla f(x_k)$, com o objetivo de acelerar o processo.

A direção de busca é dada por: $d_k = -[F(x_k)]^{-1} \nabla f(x_k)$.

O parâmetro λ_k corresponde ao passo, e pode ser encontrado utilizando-se um método de busca unidirecional ou também através de passos adaptativos na direção de busca, ou seja, fixa-se um valor nas primeiras iterações e, à medida que a

solução se aproxima do ponto ótimo, decresce-se o valor de λ_k . Sendo f uma função quadrática, o método de Newton determina o ponto de mínimo em um único passo se a função objetivo for também quadrática.

De acordo com LUENBERGER [1984] e MATEUS [1986], duas condições devem ser atendidas para que esse método possa convergir. A primeira é que a matriz Hessiana seja não singular, uma vez que se supõe a existência de sua inversa, e que também seja definida positiva, para que se possa garantir que d_k seja uma direção de descida.

Na prática, para garantir $F(x_k)$ sempre definida positiva, é adotada uma aproximação para a matriz Hessiana, que pode ser encontrada de forma detalhada em LUENBERGER [1984].

2.6.2.1.4 Método de Levenberg Marquardt

Este método consiste em modificar os elementos da diagonal da matriz Hessiana, $[J_i]$, como:

$$[\hat{J}_i] = [J_i] + \alpha_i [I] \quad (19)$$

onde $[I]$ é uma matriz identidade e α_i é uma constante positiva que assegura a ela ser positiva definida de $[\hat{J}_i]$ quando $[J_i]$ não é. Isso pode ser visto quando α_i é suficientemente grande, passando da ordem de 10^4 ; o termo $\alpha_i [I]$ domina $[J_i]$ e a inversa da matriz $[J_i]$, torna-se:

$$[\hat{J}_i]^{-1} = [[J_i] + \alpha_i [I]]^{-1} \approx [\alpha_i [I]]^{-1} = \frac{1}{\alpha_i} [I] \quad (20)$$

Assim a direção de busca S_i será calculada como:

$$S_i = -[J_i]^T \nabla f_i \quad (21)$$

O algoritmo de Levenberg-Marquardt modificado é resumido como:

1. Começar com um ponto inicial X_1 e uma constante α_1 (na ordem de 10^4), c_1 ($0 < c_1 < 1$), c_2 ($c_2 > 1$), assumindo também como critério de parada ε (na ordem de 10^{-2});
2. Calcular o gradiente da função, $\nabla f_i = \nabla f(X_i)$;
3. Testar para saber se X_i é um ponto ótimo. Se $\|\nabla f_i\| = \|\nabla f(X_i)\| \leq \varepsilon$, X_i é o ponto ótimo e, com isso interrompe-se o processo. Caso contrário, seguir o próximo passo;
4. Encontrar um novo vetor X_{i+1} como:

$$X_{i+1} = X_i + S_i = X_i - [J_i] + [[J_i] + \alpha_i I]^{-1} \nabla f_i \quad (22)$$

5. Comparar os valores de f_{i+1} e f_i . Se $f_{i+1} < f_i$, seguir para o próximo passo. Se $f_{i+1} \geq f_i$, seguir para o passo 7, pulando o 6;
6. Fazer $\alpha_i = c_1 \alpha_i$, $i = i+1$, e voltar ao passo 2;
7. Fazer $\alpha_i = c_2 \alpha_i$ e voltar ao passo 4.

Uma vantagem deste método é a ausência do comprimento λ_i ao longo do caminho de busca da direção S_i .

2.6.2.1.5 Métodos Quasi-Newton

Assim como o do Gradiente Conjugado, os métodos Quasi-Newton também são considerados como algo intermediário entre a simplicidade do *Steepest Descent*

e a rapidez de convergência do de Newton. São também chamados de métodos de Métrica Variável (nome dado inicialmente ao método de *Davidon-Fletcher-Powell* – DFP).

A idéia fundamental do método é utilizar em um processo iterativo finito uma aproximação para a inversa da matriz Hessiana em vez de se fazer um cálculo exato como no método de Newton, utilizando para tanto apenas derivadas de primeira ordem. A aproximação é melhorada durante o processo iterativo.

No método de Newton utiliza-se a Equação 17, enquanto que neste se emprega a equação abaixo:

$$X_{k+1} = X_k - \lambda_k [D(x_k)]^{-1} \nabla f(x_k) \quad (23)$$

onde $[D(x_k)]^{-1}$ é a matriz que aproxima a inversa da Hessiana.

A forma de aproximação varia de acordo com os diferentes métodos, desde a mais simples que se mantém fixa durante todo o processo iterativo até as mais avançadas que implementam aproximações melhoradas baseadas nas informações anteriores coletadas durante o processo. Os principais métodos [LUENBERGER, 1984; MATEUS, 1986; NOCEDAL *et al.*, 1999; RUBINI, 2005] são: o método de Broyden, o método DFP proposto por Davison e estendido por Fletcher e Powell e o método BFGS desenvolvido por Broyden–Fletcher–Goldfarb– Shanno.

2.6.2.1.5.1 Método BFGS

Neste método a matriz Hessiana é atualizada iterativamente até certo ponto de forma semelhante ao método DFP. Também há uma versão onde se atualiza diretamente a inversa da matriz Hessiana. O método BFGS pode ser resumido através dos seguintes passos:

1. Começar pelo ponto inicial X_i e a matriz $(n \times m)$ positiva definida e simétrica $[B1]$ como uma estimativa inicial da matriz inversa da Hessiana de f . Na ausência de informações adicionais, $[B1]$ é montada como a identidade da matriz $[I]$. Calcular o vetor do gradiente $\nabla f_i = \nabla f(X_i)$ e fazer o número de iterações como $i=1$;

2. Calcular o gradiente da função ∇f_1 , no ponto X_1 , e fazer:

$$X_{i+1} = X_i + \lambda_i^* S_i = X_i - \lambda_i^* [J_i] + \alpha_i [I]^{-1} \nabla f_i \quad (24)$$

3. Encontrar o comprimento ótimo de λ_i^* na direção S_i e fazer:

$$X_{i+1} = X_i + S_i \lambda_i^* \quad (25)$$

4. Testar o ponto X_{i+1} para otimizar. Se $\|\nabla f_i\| \leq \varepsilon$, onde ε é um pequeno valor, fazer $X^* \approx X_{i+1}$ e para o processo. Caso contrário, seguir para o próximo passo;

5. Atualizar a matriz Hessiana da forma abaixo:

$$[B_{i+1}] = [B_i] + \frac{g_i^T [B_i] g_i}{d_i^T g_i} + \frac{d_i d_i^T}{d_i^T g_i} - \frac{d_i g_i^T [B_i]}{d_i^T g_i} - \frac{[B_i] g_i d_i^T}{d_i^T g_i} \quad (26)$$

onde:

$$\begin{aligned} d_i &= X_{i+1} - X_i = \lambda_i^* S_i \\ g_i &= \nabla f_{i+1} - \nabla f_i = \nabla f(X_{i+1}) - \nabla f(X_i) \end{aligned} \quad (27)$$

6. Fazer uma nova iteração como $i=i+1$ e voltar ao passo 2.

Se os comprimentos de λ_i^* forem encontrados com precisão, a matriz B_i , conserva-se positiva definida como valores de i aumentados. Porém na aplicação prática a matriz B_i deve ser indefinida ou sempre singular se λ_i^* não for encontrado precisamente. Desta forma, a matriz B_i deve ser transformada na matriz identidade I . Mas, experiências numéricas indicam que o método BFGS é menos influente pelos erros λ_i^* que o método DFP, mostrando que o método BFGS exibe uma convergência superlinear próximo de X_i^* [FLETCHER,2006].

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os principais materiais e a metodologia utilizada em cada etapa do estudo.

3.1 Amostras

Cerca de 530 amostras por mês de óleo diesel são coletadas periodicamente em postos de combustíveis no Estado do Paraná pelo Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis, o que corresponde a cerca de 20 % dos postos monitorados por mês, sendo aleatório os pontos de coletas. Ao longo do período 2006 a 2007 do desenvolvimento do trabalho, foram selecionadas e analisadas cerca de 400 amostras, representativas do que é comercializado no Paraná. Os ensaios de densidade, curva de destilação, ponto de fulgor e teor de enxofre foram realizados por técnicos especializados e treinados do LCAUT etc.

As amostras que pertencem ao PMQC possuem codificação especial para não ser possível identificar o posto revendedor que originou a amostra. Assim, os técnicos de laboratório não conhecem a origem das amostras, e os coletores não conhecem o resultados dos ensaios. Essas amostras são guardadas por um período e posteriormente recebem autorização para descarte. O descarte das amostras conformes é realizado para os veículos que servem a universidade, enquanto as não conformes são descartadas como resíduos Classe 1.

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram separadas amostras de diesel que seriam descartadas. O critério para a escolha foi que as amostras estivessem em conformidade com a Resolução ANP em vigor, e se continham ou não biodiesel em teor de 2 %. O DCN foi determinado no IQT à medida que as amostras eram

separadas. Após o desenvolvimento do método de determinação cromatográfica do teor de aditivo 2-EHN em diesel, todas as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa utilizando uma metodologia em processo de patente para o LACAUT ets.

Analisando-se os resultados da cromatografia, parte das amostras foi descartada por haver dúvida em relação ao teor de aditivo 2-EHN, provavelmente por deterioração devido a motivo não esclarecido.

A diminuição do teor de 2-EHN foi observada em um número significativo de amostras que foram analisadas mais de uma vez. Descartando-se a possibilidade de erro analítico ou manutenção do cromatógrafo, a única explicação viável é que o aditivo se deteriora com o tempo. Este comportamento também foi observado em amostra preparada em laboratório.

Apesar de conformes, outra parte das amostras apresentava inconsistência de resultados, provavelmente por contaminação do diesel com gasolina ou álcool etílico anidro combustível (AEHC). Essa contaminação pode ocorrer pela operação de armazenamento em tanques dos postos ou mesmo pelo transporte em caminhões tanque. Apesar de não prejudicar o funcionamento do motor por estar em conformidade com a norma, as amostras se apresentam inconsistentes e diferentes da maioria.

Desta forma, um universo de 290 amostras representativas foi utilizada no desenvolvimento deste trabalho, além de algumas que foram preparadas com teor conhecido de biodiesel e de 2-EHN.

3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para análises das amostras foram os instalados no LACAUT ets para avaliar as propriedades físico-químicas a saber: número de cetano

derivado; destilação; densidade; ponto de fulgor; enxofre total; teor de aditivo. Especificamente, os equipamentos utilizados possuem controle de manutenção, verificação e calibração, garantindo confiabilidade no resultado dos ensaios.

3.2.1 IQT (Ignition Quality Tester)

O analisador de qualidade de ignição (IQT) é um equipamento baseado na combustão completa de uma amostra sob condições controladas de temperatura e pressão, que possibilita a determinação da qualidade de ignição do diesel de uma forma rápida e comparável ao motor CFR. Os valores de atraso de ignição e o número de cetano derivado para o diesel e combustíveis alternativos (incluindo diesel com melhorador de cetano) podem ser determinados com repetitividade e confiança em poucos minutos, com sua tecnologia baseada no aparato de combustão à volume constante (CVCA) do *Southwest Research Institute* (SwRI) do Canadá.

Como característica principais do equipamento pode-se mencionar:

- Medida direta, sendo a única alternativa ao tradicional motor para cetano, tendo sua metodologia descrita pela ASTM D 6890-06;
- Determina precisamente a qualidade de ignição do diesel e biodiesel;
- Sensível a aditivos melhoradores de cetano e a pequenas variações no combustível;
- Melhor repetitividade e reprodutibilidade ao longo de toda escala de DCN;
- Operação automática e silenciosa, com pequena quantidade de amostra necessária para a realização do ensaio (menos de 100 ml);
- Resultados rápidos (menos de 20 minutos);
- Alta confiabilidade, estrutura robusta, baixíssimos custos de operação e manutenção.

Os resultados têm demonstrado que o atraso de ignição medido pelo IQT [ASTM D 6890-07] está diretamente correlacionado com o número de cetano obtido através do método ASTM D 613. O equipamento pode medir o atraso de ignição de ampla faixa de combustíveis abrangendo toda escala de número de cetano, incluindo: diesel convencional, biodiesel, correntes de refinaria, combustíveis especiais, assim como diesel com melhorador de cetano de base nitrogenada e oxigenada. Os resultados do IQT são apresentados em tempo real nos formatos de atraso de ignição e número de cetano derivado (DCN). A seqüência de teste é toda automática e é realizada em menos de 20 minutos (incluindo preparação do sistema e da amostra). Os valores obtidos e a análise estatística são impressos no final do teste, permitindo ao usuário rapidamente avaliar seus resultados.

Para fins de pesquisa, as condições de teste podem variar para simular a operação real do motor - desde partida a frio até condições de alta velocidade.

Para este estudo as condições de operações foram:

- Pressão de nitrogênio: 50 ± 1 psi;
- Pressão de ar sintético: 310 ± 1 psi;
- Pressão de ar comprimido: $175 \pm 4,4$ psi;
- Temperatura do sensor de pressão: 130 ± 20 °C;
- Temperatura de dentro da câmara de combustão: 575 ± 10 °C;
- Temperatura do bico injetor: 50 ± 2 °C;
- Temperatura do fluido de refrigeração: 40 ± 10 °C;
- Temperaturas do sensor de segurança:
 - a) No sensor de pressão: 460 °C
 - b) Na válvula: 70 °C
- Tempo de aquecimento do sistema ≈ 2000 s;

– Atraso de ignição dos padrões:

a) n-heptano: $3,78 \pm 0,06$ ms;

b) metil-ciclohexano: $10,4 \pm 0,6$ ms.

Quando o atraso de ignição dos padrões sai do especificado pela norma é necessário calibrar o equipamento, e para isso deve-se alterar a temperatura da câmara de combustão para mais ou para menos dependendo do ajuste que se necessita realizar. Após este procedimento, devem-se realizar três corridas de n-heptano em que a média não seja diferente de $3,78 \pm 0,01$ ms, além de realizar um ensaio em amostra com valor de NC conhecida, realizado no motor CFR.

A Figura 3 apresenta o esquema de combustão do IQT. A amostra de diesel de cerca de 50 ml é colocada num reservatório e pressurizada com nitrogênio, que vai alimentar o sistema de injeção. A câmara de volume fixo é preenchida com ar sintético FID 5.0 na pressão de teste e aquecida por resistências. Quando se atinge a temperatura específica, um volume fixo de combustível é injetado na câmara e começa-se a registrar a pressão do sistema a partir do momento que é detectado movimento na agulha do injetor de amostra. Esta se vaporiza e entra em ignição, aumentando rapidamente a pressão da câmara. Essa variação repentina de pressão é registrada e o atraso de ignição é determinado.

A fim de evitar contaminação de uma amostra para outra e conseguir estabilização térmica do sistema, são realizadas 15 pré-injeções, seguidas de 32 injeções que são utilizadas para o cálculo do atraso de ignição médio e o desvio-padrão do ensaio. Para demonstrar a operação do IQT tem-se a Figura 4, onde se mostra o carregamento da amostra no equipamento.

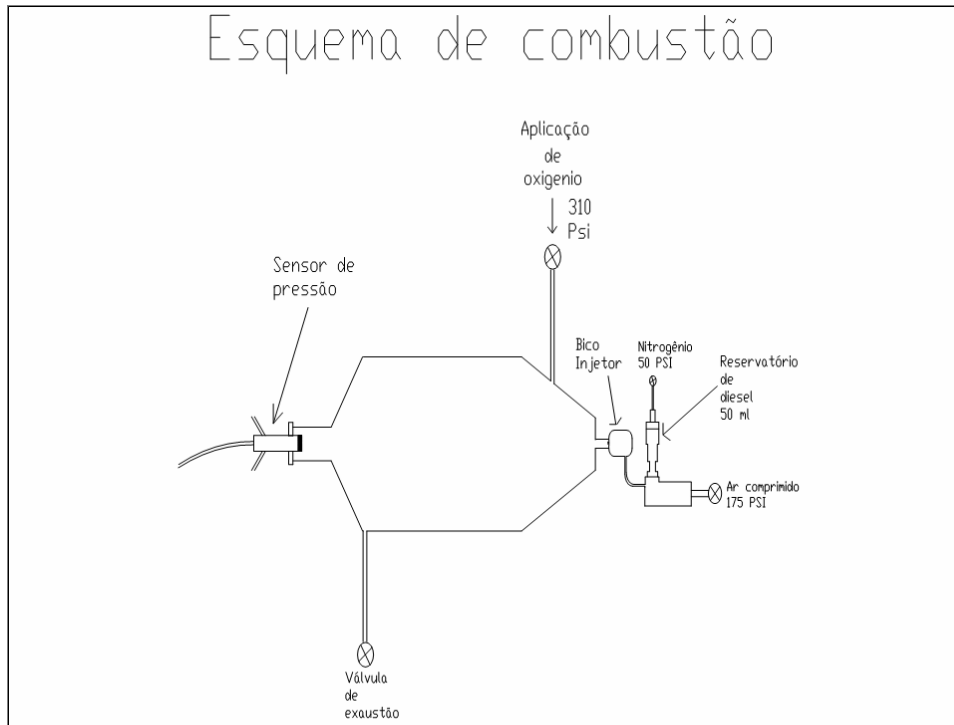


Figura 03 - Esquema de combustão IQT



Figura 04 - IQT em operação

A Figura 5 mostra uma cópia da tela do software de controle do sistema. Nela o atraso de ignição do IQT é medido pela diferença entre o tempo de injeção da

amostra dentro da câmara e o tempo em que esta leva para explodir dentro da mesma. O cálculo do DCN é realizado como apresentado na ASTM D 6890-07 que depende apenas do valor do atraso de ignição.

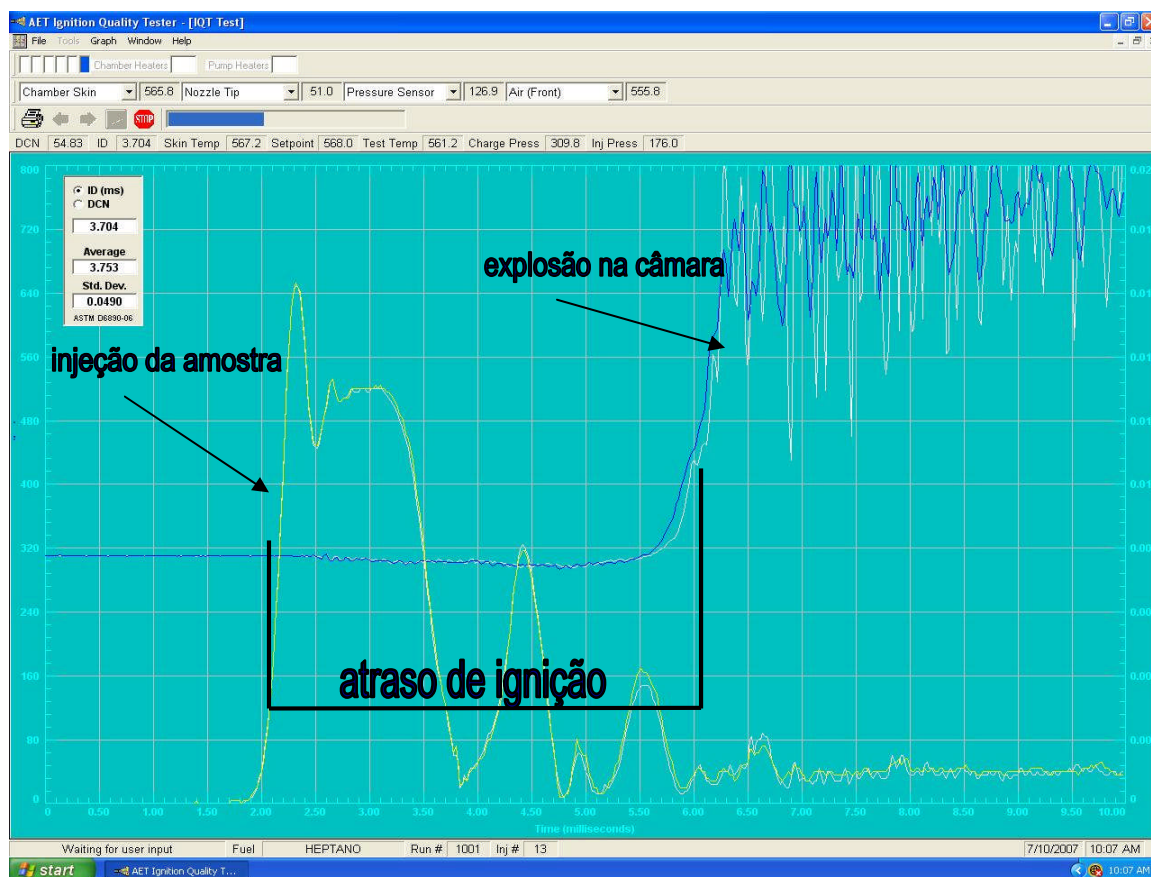


Figura 05 - Tela do sistema do IQT

No lado superior esquerdo da figura encontram-se os dados de cada injeção em relação ao ID e a média das injeções realizadas, assim como seu desvio médio. Na parte inferior da Figura 5, mostra-se o nome da amostra, a quantidade de ensaios feito pelo equipamento e, ao lado, o número de injeções realizadas até o momento.

O movimento da agulha do bico injetor é registrado (em amarelo) assim como a pressão na câmara (em azul). Na Figura 5 o atraso de ignição após a explosão é destacado. O DCN é calculado a partir do atraso de ignição pela equação 28.

$$DCN = 4,460 + 186,6 / ID \quad (28)$$

onde :

DCN = *Derived Cetane Number* ou Número de Cetano Derivado

ID = *Ignition Delay* ou Atraso de Ignição

3.2.2 Destilador

Os destiladores Herzog modelo HDA 627 e HDA 628 (Figura 6), seguindo a ASTM D 86, foram utilizados para a obtenção da curva de destilação das amostras. A faixa de temperatura de operação deste equipamento é de 0 a 450 °C, com precisão de $\pm 0,1$ °C. A velocidade média de destilação programável é de 4 a 10 ml/min e possui um sistema de correção barométrica automático. A calibração deste equipamento é feita através computador e é automática.

À medida que o combustível é destilado, o software armazena as temperaturas para as quais cada 5 % em volume da amostra é recuperado, formando a curva de destilação. Desta curva, os valores mais importantes para o diesel são as temperaturas de 10 %, 50 %, 85 % e 90 % recuperados, onde compara-se com a resolução da ANP nº 15/2006 para atestar a conformidade ou não da amostra.

A curva de destilação possui um erro intrínseco do método, que é avaliado nos testes de repetitividade e reprodutividade.



Figura 06 - Destiladores Herzog HDA 627 e HDA 628 (LACAUT ets)

3.2.3 Densímetro Digital

Com o densímetro digital da Anton Paar (Figura 7), modelo: DMA 4500, seguindo a ASTM D 4052, foram obtidas as massas específicas das amostras analisadas. Para verificar a calibração da célula de medição, deve-se medir a densidade de ar, para se garantir um correto uso do equipamento. Este densímetro tem controle de temperatura com precisão de 0,01 °C e pode informar a densidade em várias unidades diferentes.



Figura 07 - Densímetro Anton Paar (LACAUT ets)

3.2.4 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor foi determinado por um analisador da marca Herzog (Figura 8) modelo HFP 360 seguindo a ASTM D 56. É um equipamento automático que possui um sistema de ignição a gás ou elétrico, com entrada de água para resfriamento da amostra. A faixa de aquecimento varia de -10 a 93 °C.

A amostra é aquecida a uma taxa constante dentro de uma câmara, incidindo sobre ela uma chama a intervalos regulares de 0,5 em 0,5 °C. Anota-se a temperatura na qual ocorre o “flash”. Após o “flash” ocorre subida abrupta de temperatura devido ao aquecimento.



Figura 08 - Ponto de Fulgor Herzog (LACAUT ets)

3.2.5 Enxofre Total

Primeiramente utilizou-se um equipamento da Marca Tanaka modelo: RX-350SH com sensibilidade até 50 ppm. A partir de 2007 foi utilizado outro equipamento mais moderno da marca Oxford e modelo Twin-X com sensibilidade de 5 ppm. É um equipamento que determina a concentração de enxofre por fluorescência de raios-X (Figura 9) seguindo a ASTM D 4294. Este equipamento sofre uma calibração externa com padrões com concentrações conhecidas e depois executa a leitura das amostras, sejam elas sólidas ou líquidas. Além do enxofre, se calibrado pode determinar o teor de elementos da tabela periódica desde o sódio até o urânio.



Figura 09 - Fluorescência de Raio-X Oxford (LACAUT ets)

3.2.6 Cromatografia

Para a análise das amostras utilizou-se da técnica da cromatografia gasosa (CG). Esta é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A separação ocorre porque existe uma interação diferenciada entre as substâncias e a fase estacionária.

Foi utilizado um cromatógrafo Varian CP 3800 com amostrador automático, conforme apresentado na Figura 10, para a determinação do teor de melhorador de cetano no diesel. Utilizou-se a técnica de curva de calibração externa para quantificar o aditivo presente em cada amostra. A curva analítica é montada a partir de amostras contendo uma quantidade conhecida de aditivo. O número de pontos da curva é escolhido a partir do intervalo de concentração que se deseja investigar. Cada amostra com concentração de aditivo conhecida é injetada no cromatógrafo a

gás, obtendo-se áreas de picos proporcionais à concentração. Desta maneira obtém-se um gráfico de concentração em função da área de pico. A partir da regressão dos pontos, encontrou-se a equação da reta para determinação de concentração final do aditivo em amostras desconhecidas. A curva analítica foi montada com amostras com um mínimo de 10 ppm e um máximo de 500 ppm de aditivo. Para exemplificar, a Figura 11 mostra uma parte da curva analítica.

Este método está sendo patenteado pela equipe de pesquisa do LACAUT ets.



Figura 10 - Cromatógrafo Varian (LACAUT ets)

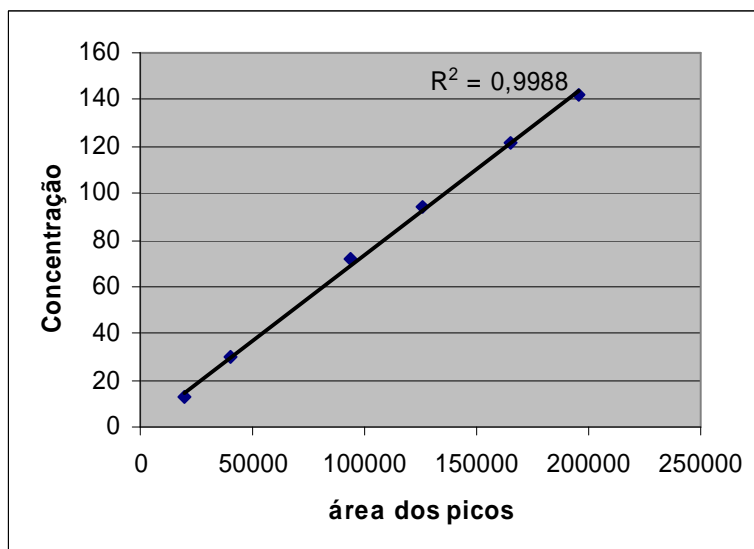
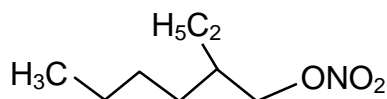


Figura 11 - Curva Analítica do Aditivo

3.3 Reagentes

3.3.1 Melhorador de Cetano: 2-Etil Hexil Nitrato

O melhorador de cetano escolhido neste trabalho é o 2-etil-hexilnitrato que é utilizado atualmente nas refinarias brasileiras.



CAS NUMBER: 27247-96-7

Fórmula molecular: $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_3$

Peso Molecular: 175,23

Aparência: de incolor para líquido amarelo

Ponto de Fluidez: - 45 °C (ASTM D 97)

Ponto ebulição: 100 °C (decomposição)

Densidade: 0,96 g/ml a 20 °C (ASTM D 1298)

Auto inflamabilidade: 130 °C (ASTM D 2155-66)

Sinônimos: iso-octilnitrato, nitrato de 2-etil-hexila

Este aditivo é produzido a partir do 2-etilhexanol. O álcool é muito caro e inviabiliza a produção brasileira do 2-EHN, que a Petrobrás importa a um preço, segundo a empresa, num valor quase igual ao da matéria-prima principal (petróleo).

O 2-EHN é o melhorador mais extensamente usado, pois dentre os conhecidos é o que apresenta melhor desempenho. Esta substância é termicamente instável e decompõe-se rapidamente nas altas temperaturas na câmara de combustão. Os produtos da decomposição iniciam a combustão do combustível e encurtam assim o atraso da ignição.

O aumento no número de cetano de uma concentração dada de 2-EHN varia de um combustível a outro. É maior para um combustível cujo número de cetano natural já seja relativamente elevado. O aumento incremental começa a ficar menor à medida que mais 2-EHN é adicionado, existindo assim uma concentração econômica máxima. O 2-EHN pode aumentar o número de cetano em 3 a 8 pontos.

3.3.2 N-Heptano

Reagente com grau de pureza 99 %, utilizado para calibrar o IQT.

3.3.3 Metilciclohexano

Reagente com grau de pureza de 99 %, utilizado para verificar a calibração do IQT.

3.3.4 Padrão de Enxofre

Reagentes com concentrações de enxofre conhecidas e variando de 0 a 5000 ppm, para montar a curva de calibração do enxofre total.

3.3.5 Água Bi-destilada

Com densidade conhecida de $0,99820 \pm 0,00005 \text{ g/cm}^3$, para a calibração do densímetro digital.

3.3.6 n-decano

Com temperatura conhecida de $T = 50,9 \pm 2,3 \text{ }^\circ\text{C}$, para calibrar o ponto de fulgor.

3.3.7 Biodiesel

Para este estudo foi escolhido o biodiesel proveniente de matriz de gordura animal, por ser o que se possuía no laboratório em quantidade suficiente para o estudo. Ele apresenta um DCN com valor significativo para esta propriedade, em torno de 62, enquanto que o de soja, que se encontra em maior quantidade do mercado, tem um DCN baixo em torno de 49. Em compensação encontra-se no nordeste um dos mais altos DCN medidos até o momento em biodiesel, obtido a partir de babaçu, chegando a 76 e o de palma, avaliado perto de 65 [SOUZA, 2007].

Foram analisados também os biodiesel de mamona e soja cedidos pela ANP, gordura animal e nabo forrageiro produzidos pela Biolix, óleo de fritura cedido pela PUC-PR, palma e babaçu obtidos pela UFRN.

3.3.8 Óleo Diesel Padrão

A Refinaria Presidente Getúlio Vargas, conhecida como REPAR, cedeu amostras de diesel sem adição de aditivo. Estas amostras foram denominadas de óleo diesel padrão.

3.4 Procedimento Experimental

3.4.1 Determinação das propriedades físico-químicas

Nesta etapa, primeiramente, utilizaram-se os dados analisados pelo monitoramento para destilação, massa específica, ponto de fulgor, enxofre total, número de cetano derivado e quantificação de aditivo. Verificou-se que estes equipamentos possuem calibração segundo determinado pelas respectivas normas ASTM e, como mostram as Tabelas 2 a 5, é realizada uma avaliação de reprodutividade e repetitividade ao longo do ano. Como exemplo são apresentados os dados de agosto de 2007.

Os testes de repetitividade e reprodutividade são realizados pelo LACAUT ets para verificar a necessidade de calibração ou manutenção não programada do equipamento, além da necessidade de treinamento do técnico que realiza o ensaio.

Tabela 02 - Repetitividade e Reprodutividade Ponto de Fulgor e Enxofre Total

PONTO DE FULGOR - ANO 2007 (°C)					ANALISADOR DE ENXOFRE - ANO 2007 (ppm)			
	Repetitividade		Reprodutividade		Repetitividade		Reprodutividade	
Mês	Média	Variação	Média	Variação	Média	Variação	Média	Variação
Agosto	36,65	2,26	35,19	2,05	0,15	0,39	0,15	0,42

Tabela 03 - Repetitividade e Reprodutividade Densidade

DENSÍMETRO AUTOMÁTICO - ANO 2007 (kg/m ³)			
Repetitividade		Reprodutividade	
Média	Variação	Média	Variação
853,20	0,0032	850,08	0,0080

Tabela 04 - Repetitividade e Reprodutividade T_{10} , T_{50} e T_{90}

DESTILADOR - ANO 2007 (°C)				
Mês	Agosto			
	Repetitividade		Reprodutividade	
	Média	Variação	Média	Variação
IBP	37,61	1,49	35,22	22,57
5 %	48,11	0,69	48,77	1,252
10 %	52,51	0,34	53,00	1,05
15 %	56,13	0,29	56,52	0,75
20 %	59,02	0,30	59,20	0,59
30 %	64,35	0,20	64,47	0,47
40 %	68,53	0,15	68,55	0,41
50 %	71,75	0,11	71,78	0,17
60 %	74,29	0,13	74,30	0,38
70 %	115,09	0,50	115,81	0,47
80 %	136,58	0,66	136,17	0,74
85 %	149,7	0,41	150,12	0,74
90 %	164,61	0,39	165,37	0,36
95 %	184,18	0,40	185,22	0,42
FBP	207,47	0,44	207,78	0,28
Resíduo	1	0	1,07	8,03

Tabela 05 - Repetitividade DCN

CÁLCULO DE REPETITIVIDADE PARA IQT							
GRUPO (%)	Média	D padrão	DP média	Maior	Menor	Intervalo +/-	Variação
DCN	43,50	0,21	0,07	43,87	43,17	0,15	0,35

Conforme o vocabulário internacional de metrologia, a repetitividade de um instrumento de medição é definida como o “grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando efetuadas sob as mesmas condições de medição” [INMETRO, 1995].

Essas condições são denominadas condições de repetitividade, que incluem:

- redução ao mínimo das variações devido ao observador;
- mesmo procedimento de observação;
- mesmo observador;
- mesmo instrumento de medição, utilizado nas mesmas condições;
- mesmo local;
- repetições em curto período de tempo.

A repetitividade pode ser expressa quantitativamente em termos de características de dispersão das indicações. Portanto, a repetitividade é a capacidade de um equipamento de medição repetir diversas vezes o mesmo resultado em condições idênticas de operação, ou seja, se os resultados de medição se repetem consideravelmente pode-se concluir que o instrumento possui uma alta repetitividade e a mesma não está afetando de forma significativa na medição.

Também de acordo com o vocabulário internacional de metrologia, a reprodutibilidade de medições é definida como “grau de concordância entre os resultados das medições de um mesmo mensurando, efetuadas sob condições variadas de medição” [INMETRO, 1995].

As condições alteradas podem incluir:

- a) princípio de medição;
- b) método de medição;
- c) observador;
- d) instrumento de medição;
- e) padrão de referência;
- f) local;
- g) condições de utilização;
- h) tempo.

Observações:

- 1) Para que uma expressão de reprodutibilidade seja obtida, é necessário especificar as condições que foram alteradas.
- 2) A reprodutibilidade pode ser expressa quantitativamente em termos da dispersão dos resultados.

Para avaliar a dispersão das leituras utilizou-se a análise por desvio padrão experimental [portaria INMETRO nº 029 de 10 de março de 1995].

Análise por desvio padrão experimental: para uma série de “n” medições de uma mesma grandeza, o parâmetro “s” (desvio padrão), que caracteriza a dispersão dos resultados é dado pela equação 29:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (29)$$

onde:

x_i é o resultado da medição de ordem $i = 1, 2, 3, \dots, n$.

\bar{x} é a média aritmética dos “n” resultados considerados.

A expressão fornece uma estimativa do desvio padrão da média aritmética \bar{x} em relação à média “m” da população global sendo denominada “desvio padrão experimental da média”. A partir deste valor calcula-se o intervalo de confiança ao nível de 95 % [MENDENHALL, 1985; CÔCCO, 2003] e a variação em termos percentuais deste intervalo de confiança.

Para um número igual ou maior que 30 leituras, utilizou-se distribuição normal para o cálculo do intervalo de confiança:

$$\text{intervalo} = \pm z_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (30)$$

onde:

$z_{\alpha/2}$ = variável normal padronizada da média.

Para um nível de significância de 95%, o valor correspondente de $z_{\alpha/2}$ é de 1,96, aplicado para leituras iguais a 30 observações.

Para amostragens menores que 30, utilizou-se distribuição t-Student para o cálculo do intervalo de confiança:

$$\text{intervalo} = \pm t_{\alpha/2} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (31)$$

onde:

$t_{\alpha/2}$ = parâmetro estatístico tirado de tabelas para distribuição t-Student [TOLEDO, OVALLE, 1995; CÔCCO, 2003].

Com $\alpha/2 = 0,025$ (nível de significância de 95%) e $n - 1$ graus de liberdade retira-se os valores de t para cada n (número de medições). Para um intervalo de confiança ao nível de 95%, $2/\alpha$

t para 4 observações = 3,1825 $2/\alpha$

t para 10 observações = 2,2622 $2/\alpha$

Para o cálculo da variação percentual em torno da média:

$$\text{Variação} = \text{Intervalo} * 100 / x \quad (32)$$

Após a verificação dos equipamentos do LACAUT ets, é possível afirmar que com os resíduos apresentados o nível de incerteza de medição é baixo. O intervalo de confiança abrange os 95% de confiança nas leituras.

Com base na Tabela 1, coletaram-se amostras feitas pelo Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis no Paraná pelo LACAUT ets e observaram-se as seguintes variações como mostra a Tabela 6.

A Tabela 7 apresenta exemplos de óleos diesel mantendo algumas propriedades físico-químicas constantes para melhor compreensão das análises.

Tabela 06 - Limite Superior e Inferior das Amostras

Características das amostras analisadas	Unidade	Limite inferior	Limite superior
Enxofre total	mg/kg	275	2361
Destilação a 10 %vol. recuperados	°C	169,9	238,8
Destilação a 50 %vol. recuperados	°C	259,7	287,2
Destilação a 90 %vol. recuperados	°C	312,9	365,4
Massa específica	kg/m ³	834,0	866,1
Ponto de fulgor	°C	23,0	70,5
Número de Cetano Derivado	-	38,00	57,90

Tabela 07 - Exemplos de algumas Amostras de Diesel 2007

Fulgor (°C)	Biod.	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	ρ (15/4 °C) kg/m ³	Teor de S (mg/kg)	DCN	Aditivo (mg/kg)
DCN								
39,5	sim	178,8	273,2	374,7	855,8	1317,0	44,85	94
40,5	não	172,5	265,0	371,7	849,7	1209,0	44,86	5
39,5	sim	177,2	282,2	382,1	856,6	1392,0	44,86	16
34,5	não	173,2	272,8	374,8	856,1	1353,0	44,85	9
Destilação T₉₀ (°C)								
40,5	sim	177,4	275,1	376,8	858,8	1554,0	44,21	67
41,5	não	176,7	272,4	376,9	848,1	1020,0	45,48	8
39,5	não	175,7	274,9	376,9	856,4	1291,0	42,82	8
40,5	não	171,8	274,2	376,8	856,8	1327,0	44,51	43
Densidade 15/4 °C (kg/m³)								
52,5	não	205,6	276,2	345,0	844,2	650,0	49,15	17
49,0	sim	186,9	267,9	351,2	844,2	483,0	47,71	111
46,5	sim	187,3	266,8	345,1	844,2	476,0	47,80	109
40,5	não	177,3	261,5	347,4	844,2	324,0	47,38	134
Teor de Aditivo (mg/kg)								
49,5	não	203,3	274,6	348,4	845,9	704,0	48,15	20
50,5	sim	199,2	271,6	343,0	846,9	599,0	48,70	20
41,5	não	176,4	273,8	371,0	852,1	1195,0	44,51	20
50,5	sim	200,1	274,4	341,5	847,6	448,0	48,33	20
Teor de Enxofre (mg/kg)								
40,5	não	176,4	270,0	379,4	855,8	1363,0	46,36	0
37,0	não	178,2	269,6	374,8	857,5	1356,0	43,16	95
42,5	não	172,9	267,2	374,5	853,7	1352,0	43,80	53
38,5	sim	174,2	280,9	383,3	856,2	1361,0	44,55	20

Analisando-se a Tabela 7 observa-se que para um mesmo DCN a quantidade de aditivo mudou e suas outras propriedades também. Para uma mesma quantidade de aditivo, o biodiesel ajudou a manter o mesmo DCN com quantidade de enxofre menores, enquanto que na ausência de biodiesel a diferença de DCN foi significativa quando o enxofre foi maior que 1000 ppm.

De posse dos resultados das análises, utilizando o software Matlab®, foi possível fazer uma análise de Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

3.4.2 Determinação do Modelo Estatístico por PLS

Criou-se um modelo estatístico por PLS, para analisar as amostras de Óleo Diesel Metropolitano e Interior utilizando software Matlab® versão 7.1, com o *toolbox* de PLS da Eigenvector Research, ambos licenciados para o LACAUT ets. Para prever o número de cetano derivado das amostras, o tratamento empregado foi o autoescalar, uma vez que as variáveis possuem grandezas diferentes.

3.4.3 Análise de otimização da Fórmula do Índice de Cetano

Inicialmente foram criadas rotinas de programação linear e não-linear de diferentes métodos para serem analisadas no software Matlab® utilizando os *toolboxes Optimization e Curve Fitting*.

Nas rotinas foram implementados os métodos de cálculo de modelos com Coeficientes Lineares e os de busca multivariável Simplex, Gradiente Descendente, Gauss-Newton, Quasi-Newton com BFGS, DFP e Levenberg-Marquardt.

Nas rotinas havia uma opção para separar um conjunto de dados para o ajuste dos modelos e um para o teste de desempenho. Por opção, o conjunto de teste foi composto por 20 % das amostras utilizadas.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

4.1 Análise do DCN (número de cetano derivado)

Durante a determinação do DCN nas amostras selecionadas de diesel observou-se, como esperado, que o aparelho é sensível à presença de aditivos e de biodiesel.

Apesar do número de amostras ser de aproximadamente 400, foram realizados cerca de 1200 ensaios no IQT considerando-se as repetições, verificações e calibrações periódicas.

Para a etapa de obtenção da equação para correlacionar propriedades, foi utilizado um sub-conjunto de 290 amostras representativas separadas no período 2006-2007.

4.2 Modelo PLS

De posse dos resultados experimentais, foi utilizado o módulo PLS junto com o software Matlab® para avaliação de correlação para previsão do DCN e também a influência de cada propriedade para a classificação do diesel em Metropolitano ou Interior.

Para isso, escolheu-se uma matriz com 5 variáveis, sendo três pontos de destilação, a densidade e teor de aditivo, juntamente com uma matriz de dados experimentais para o número de cetano. A Figura 12 mostra, no número 1 em destaque, a utilização de 246 amostras, e no destaque número 2 visualiza-se a escolha feita por 4 variáveis para a construção do modelo, como é apresentado nas Figuras 13 e 14. Nestas figuras se comprova a influência destas VL (variáveis

latentes), pois a partir da 4ª VL já não se verifica melhora significativa. Ainda na Figura 12, o destaque número 3 mostra o tipo de pré-processamento escolhido, que foi o autoescalar devido a diferenças de grandezas utilizadas. No item 4 evidencia-se a escolha por 4 variáveis latentes para a construção do modelo.

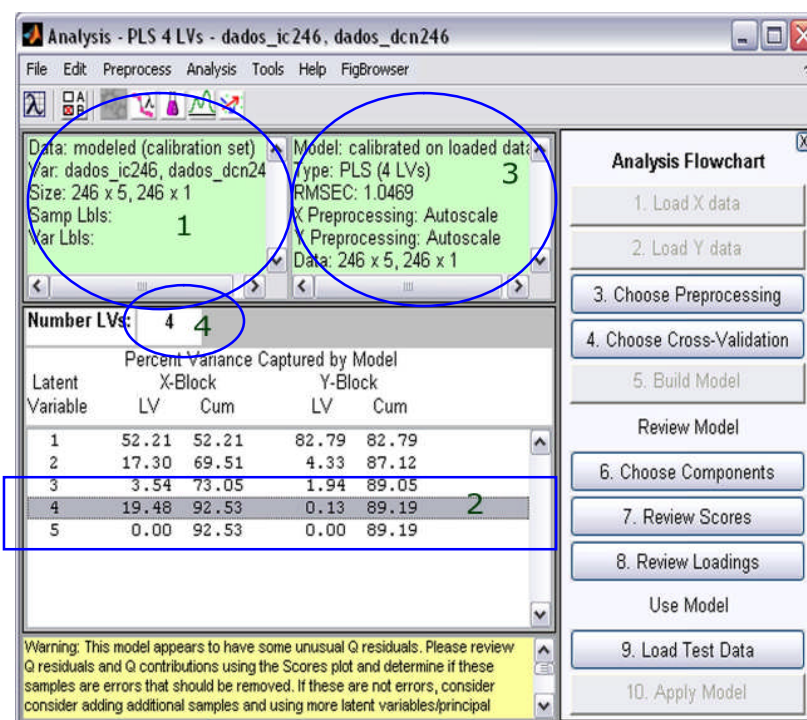


Figura 12 - Modelo de escolha de dados do PLS

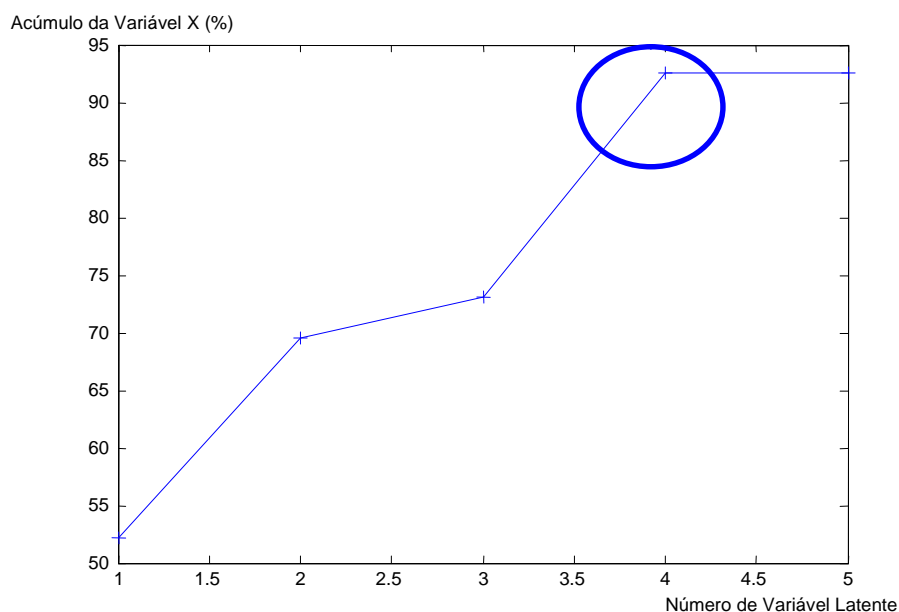


Figura 13 - Gráfico de escolha das variáveis latentes para a Matriz X

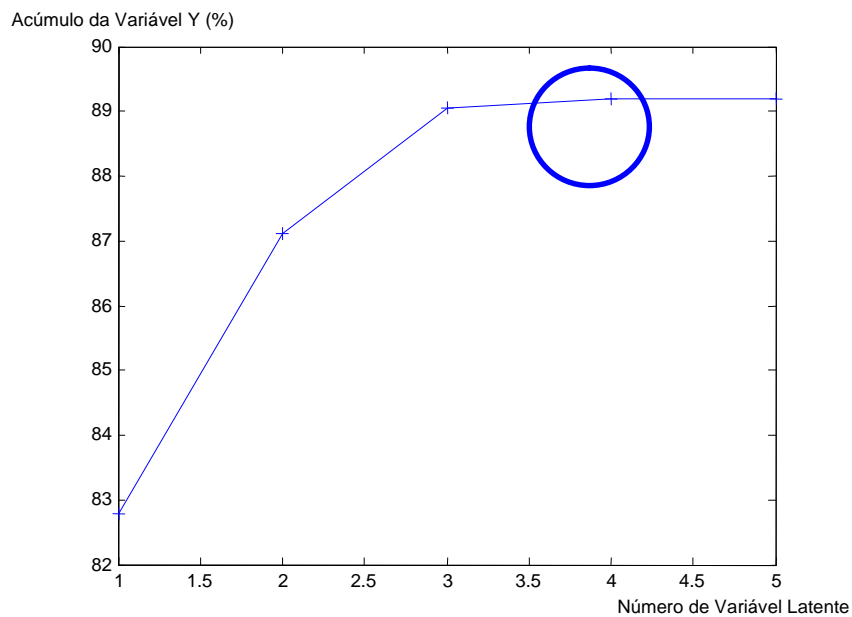


Figura 14 - Gráfico de escolha das variáveis latentes para a Matriz Y

A Figura 15 apresenta o resultado de previsão do DCN, onde nota-se um espalhamento uniforme no erro de previsão. Neste caso, os maiores desvios são da ordem de 6 %. Pode-se afirmar que existe correlação entre as variáveis de entrada escolhidas e o DCN.

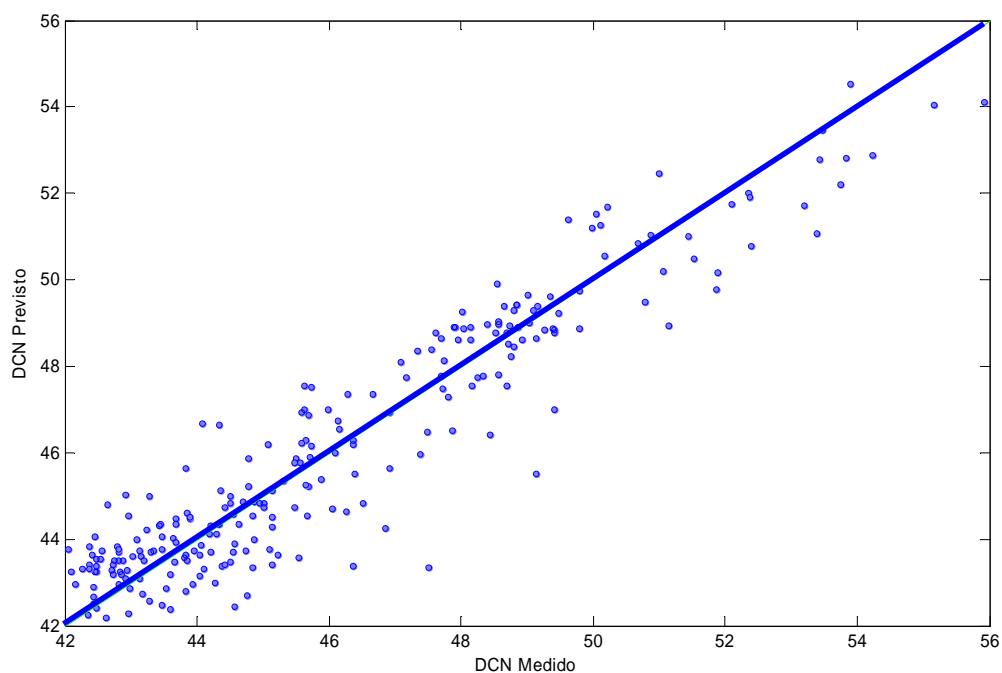


Figura 15 - Gráfico de Previsão do DCN

Após obter-se o modelo de previsão, utilizou-se um conjunto de 70 amostras para avaliar a capacidade preditiva deste modelo estatístico (Figura 16).

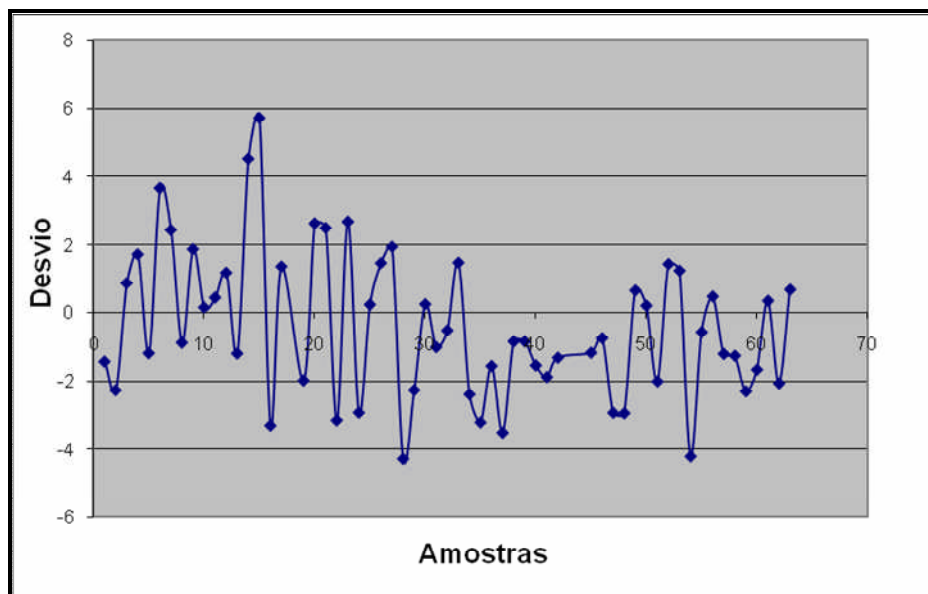


Figura 16 - Desvio padrão do modelo previsto por PLS

A Figura 16 indica que o erro de previsão não é muito diferente ao aceito para a norma ASTM D 4737 (média de 2 pontos em até 65 % das amostras). Esta avaliação foi um estudo preliminar de correlação de variáveis e de metodologia, e certamente pode ser melhorado com a inclusão da concentração do aditivo e do biodiesel. Um conjunto de dados com mais pontos experimentais, principalmente com amostras de outras regiões do Brasil, pode melhorar a capacidade preditiva do modelo.

Um resultado interessante é obtido quando se analisa as duas VLs de maior significância VL1xVL2 (Figura 17), onde é possível observar a separação dos grupos em diesel interior (grupo 1) e diesel metropolitano (grupo 2). Assim, mesmo sem informação sobre o teor de enxofre, foi possível classificar as amostras. Também foi possível identificar amostras em uma faixa de transição dentro do grupo 1, que seriam amostras de diesel metropolitano, classificado como interior devido a

mudança na legislação da ANP em julho de 2006, reduzindo a quantidade máxima de enxofre permitida em cada região, sendo que o diesel metropolitano passou de 2000 ppm para 500 ppm. No Paraná, além de Curitiba, os municípios que possuem este tipo de diesel são Adrianópolis, Agudos do Sul, Almirante Tamandaré, Araucária, Balsa Nova, Campina Grande do Sul, Campo Largo, Campo Magro, Cerro Azul, Colombo, Contenda, Doutor Ulysses, Fazenda Rio Grande, Itaperuçu, Mandirituba, Pinhais, Piraquara, Quatro Barras, Quintandinha, São José dos Pinhais, Tijucas do Sul e Tunas do Paraná.

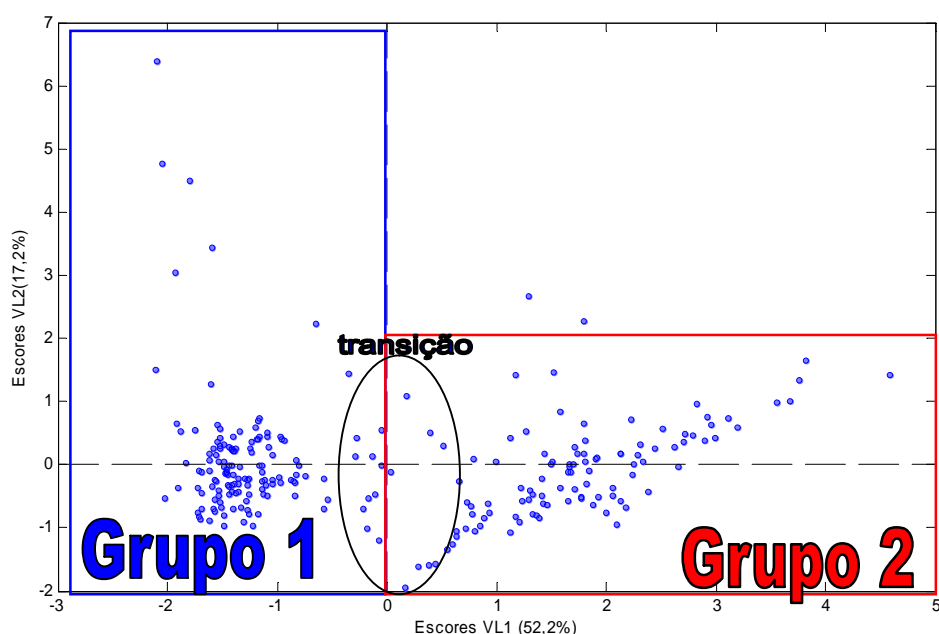


Figura 17- Gráfico de VL1 x VL2

O resultado observado na Figura 17 confirma o comportamento observado na indústria petroquímica onde o processo de remoção de enxofre, quanto mais severo, altera as propriedades do diesel. O modelo desenvolvido, se calibrado com um número maior de amostras, pode servir para uma classificação rápida do diesel, sem a necessidade de um analisador de enxofre de bancada que utiliza uma fonte de raios-X e necessita de calibração freqüente.

4.3 Modelo Otimização

O conjunto de amostras utilizadas para a realização deste estudo é composto por 282 amostras, sendo:

- 75 sem biodiesel nem aditivo
- 100 sem biodiesel com aditivo
- 49 B2 sem aditivo
- 58 B2 com aditivo

De acordo com as diretrizes do PNPB e das Resoluções da ANP não existe a intenção de se alterar o teor de adição de biodiesel ao diesel com a frequência que é observada com o AEAC (Álcool Etílico Anidro Combustível) em relação à gasolina. Assim sendo, no horizonte até 2013 o teor deve se manter constante em 2 %, salvo uma mudança na especificação de conformidade do diesel.

O biodiesel possui a capacidade de agir também como melhorador de cetano, dependendo da matéria-prima utilizada. No presente trabalho não será dada especial atenção à adição do biodiesel pois o teor adicionado é baixo (2 %) e constante, fazendo com que haja apenas um deslocamento uniforme do valor do número de cetano (Figura 18) para qualquer amostra produzida a partir de janeiro de 2008. A identificação dos parâmetros dos modelos propostos para a previsão do número de cetano já faz essa compensação no termo constante da equação. Entretanto, com a perspectiva de se adiantar a uma mudança da especificação do diesel, fica evidente a necessidade de atualizar a equação do cálculo do índice de cetano acrescentando-se o teor de biodiesel como parâmetro de cálculo.

A estabilidade dos hidrocarbonetos está diretamente ligada à sua estabilidade termodinâmica, avaliada a partir da sua energia livre de Gibbs de formação. Em

temperaturas próximas da ambiente, a estabilidade térmica de classes de substâncias normalmente segue a ordem [LEBEDEV, 1984]:

Parafinas > Naftênicos > Olefinas > Aromáticos

Entretanto, com o aumento da temperatura, por causa da dependência específica da energia livre de Gibbs para cada classe de substâncias, em geral esta ordem é invertida [LEBEDEV, 1984]:

Parafinas < Naftênicos < Olefinas < Aromáticos

Assim, nas temperaturas da câmara de combustão, da ordem de 500 °C, os compostos com menor grau de saturação tender a ser menos estáveis termicamente do que os de maior grau de saturação. É por isso que o diesel parafínico tem melhor número de cetano que o diesel de craqueamento.

É possível então extrapolar essa tendência ao biodiesel. Assim, cadeias lineares saturadas são as mais propensas à degradação térmica. Ramificações, insaturações e adições geralmente aumentam a estabilidade térmica da molécula em temperaturas elevadas e, por isso, é de se esperar que quanto maior o grau de insaturação de uma molécula, maior a sua estabilidade térmica e menor o seu número de cetano.

Os óleos vegetais têm como característica algum grau de insaturação e, por isso, são líquidos em temperatura ambiente. O sebo e a gordura animal possuem menor grau de insaturação e se apresentam sólidos em temperatura ambiente. Levando este fato em consideração, mesmo sem nenhum ensaio, é de se esperar que o biodiesel produzido a partir de gordura animal apresente um número de cetano maior que o de origem vegetal e que, entre os óleos vegetais, dependendo do triglicerídeo característico do óleo, haja diferença de número de cetano para o biodiesel em função do grau de insaturação da cadeia longa.

O grau de insaturação de óleos vegetais é medido pelo ensaio de índice de iodo. Assim, óleos vegetais com maior índice de iodo vão produzir biodiesel com menor número de cetano e serão mais propensos a apresentar problema de oxidação e formação de goma.

Observa-se que o biodiesel do babaçu tem índice de iodo na faixa de 9 a 18, o de palma tem este valor entre 50 e 60, o de canola, entre 94 e 102 e o de soja, na faixa de 125 a 140.

Do exposto, é de se esperar que o biodiesel de babaçu tenha alto número de cetano e o de soja, o menor número de cetano. É um paradoxo, mas o biodiesel com maior disponibilidade no Brasil é o produzido a partir de óleo de soja, sendo o de menor qualidade com relação à ignição.

Para confirmar essa tendência, foi determinado o número de cetano de amostras de biodiesel de várias origens, como apresentado na Tabela 8.

Tabela 08 – DCN de B100 de diversas matrizes

Biodiesel	DCN
Soja	49
Mamona	50
Nabo Forrageiro	55
Óleo de Fritura	55
Gordura Animal	62
Palma	65
Babaçu	76

A Tabela 8 confirma a questão do biodiesel de óleo de soja apresentar tendência a um menor DCN e que o biodiesel de gordura animal, o qual possui menor grau de insaturações, apresenta maior DCN. O óleo de fritura, geralmente de

soja, contém também restos de gordura animal, o que justifica o fato do biodiesel apresentar número de cetano maior do que o obtido de óleo de soja.

A partir deste resultado foram analisadas amostras de diesel B2, B4, B6, B10, B14 e B18 tanto para rota metílica quanto para a rota etílica. As amostras foram preparadas com diesel sem aditivo. Entretanto, em função do pequeno volume disponível, a matriz de diesel para o caso metílico era ligeiramente diferente do etílico. Isso não invalida o resultado porque o que interessa é o incremento de NC em função da concentração de biodiesel. A Figura 18 apresenta os resultados obtidos para as diferentes matrizes de biodiesel e com suas respectivas rotas. A análise foi realizada utilizando-se o IQT.

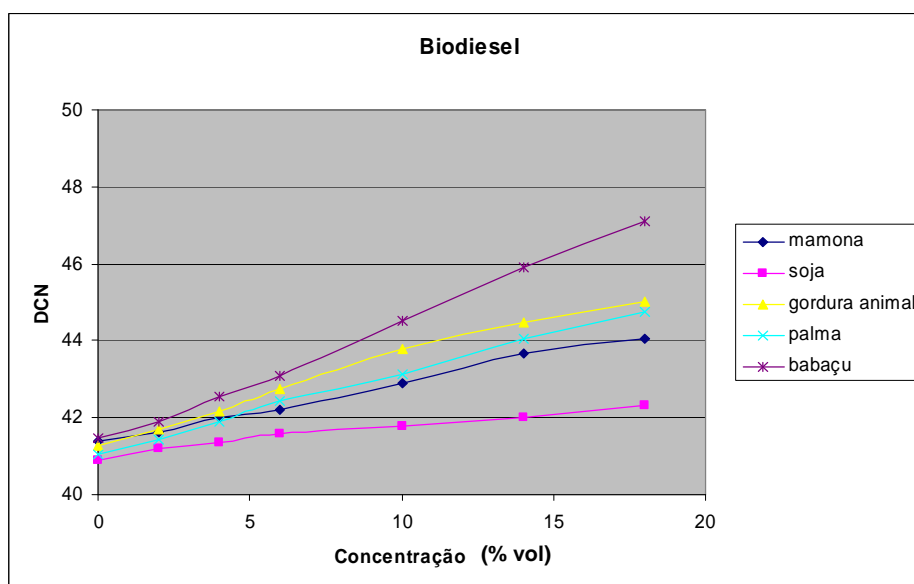


Figura 18- Gráfico de comportamento do Biodiesel Metílico

Observa-se que há uma tendência na Figura 18 que permite afirmar que o biodiesel eleva o número de cetano do diesel. Entretanto, no caso do B2, esta melhora no DCN não é significativa. Comparando as linhas de biodiesel, nota-se que a presença do biodiesel é significativa para o DCN a partir do B5, com exceção do biodiesel de óleo de soja e o de mamona que, mesmo com 5 %, têm impacto

reduzido. É possível dizer também que o tipo do biodiesel afeta mais ou menos o número de cetano, sendo que o biodiesel de gordura animal foi o mais significativo para o DCN. O biodiesel de palma e o de babaçu também elevaram significativamente o DCN.

Assim, generalizando, o biodiesel de matéria-prima vegetal de baixo índice de iodo além de apresentar vantagens sociais, ambientais e econômicas, pode ser utilizado efetivamente como melhorador de cetano, principalmente quando a próxima Resolução ANP para o diesel entrar em vigor pois aponta-se para menores teores de enxofre e um NC mínimo de 46, o que vai exigir mudanças significativas no processo industrial de produção de diesel, com possibilidade de adição de melhoradores de cetano.

Cabe lembrar que mesmo o biodiesel de óleo de soja influenciando pouco o DCN, este ainda é importante devido à contribuição para a melhoria das condições ambientais. Pelos gráficos, é possível perceber que quanto menor o grau de insaturação do biodiesel, maior é a capacidade de aumentar o DCN. Porém não se pode dizer ainda o quanto a rota alcoólica influencia o NC, pois não foi possível analisar a mesma oleaginosa ou gordura animal nas duas rotas alcoólicas conhecidas por falta de amostra. Devido a novas exigências com relação ao número de cetano do óleo diesel, vislumbra-se que o biodiesel de óleo de soja seja gradualmente substituído por biodiesel de outras fontes assim que sejam comercialmente disponíveis. Entretanto, essas fontes ainda precisam passar por pesquisas e desenvolvimentos que tornem possível um aumento na produtividade.

Para o início do programa de utilização de biodiesel no Brasil, o óleo de soja tem importância estratégica, pois é o óleo vegetal mais disponível no momento. Entretanto, a avaliação apresentada neste trabalho mostra que este produz o

biodiesel que menos contribui para o aumento do número de cetano derivado do combustível devido ao maior grau de insaturação nas cadeias carbônicas. Também é o que apresenta maior potencial de problemas com oxidação e formação de goma. É importante avaliar as condições de produção de cada biodiesel, pois muitas vezes o rendimento do produto não é favorável.

O desenvolvimento de novos motores exige que o número de cetano aumente e a futura portaria ANP para o diesel metropolitano prevê um número de cetano mínimo de 46, o que está relativamente longe dos valores encontrados em amostras de combustível coletadas no mercado consumidor, que estão próximas do limite mínimo de 42. A retirada do enxofre também vai fazer com que as características lubrificantes do diesel sejam prejudicadas e, analisando a tecnologia atual, a especificação futura do diesel só será conseguida a custa de aditivação, sendo que o próprio biodiesel será um dos aditivos.

O Brasil está se preparando para o B5, pois já existe volume de produção para garantir o B2. Dependendo da mistura de biodiesel, haverá contribuição significativa na qualidade de ignição em motores diesel nos próximos anos. Essa melhoria dependerá basicamente da escolha correta da fonte de óleo vegetal ou de uma guinada na tecnologia de produção de biocombustíveis.

4.3.1 Equações para o Cálculo do ICC

Apesar de claramente influenciar o DCN e o ICC, a concentração de biodiesel na amostra não vai ser considerada, pois como é fixa, vai ter um impacto constante em todas as amostras, devendo-se apenas ter o cuidado de não misturar amostras com e sem biodiesel durante o processo de ajuste de modelo matemático.

Do conjunto de amostras é possível separar quatro conjuntos menores, como já apresentado: amostras sem biodiesel e sem aditivo (SBSA), amostras sem

biodiesel e com aditivo (SBCA), amostras com biodiesel e sem aditivo (CBSA) e amostras com biodiesel e com aditivo (CBCA).

4.3.2 Norma ASTM D 4737 ou NBR 14759:2007

A primeira avaliação serviu para verificar o desempenho da correlação ASTM D 4737 no cálculo do ICC para o diesel comercializado no Paraná. Para atender a norma, foram utilizadas apenas amostras SBSA (Figuras 19 a 22).

A norma NBR 14759:2007 apresenta a mesma equação da norma ASTM D 4737 e as mesmas condições de utilização.

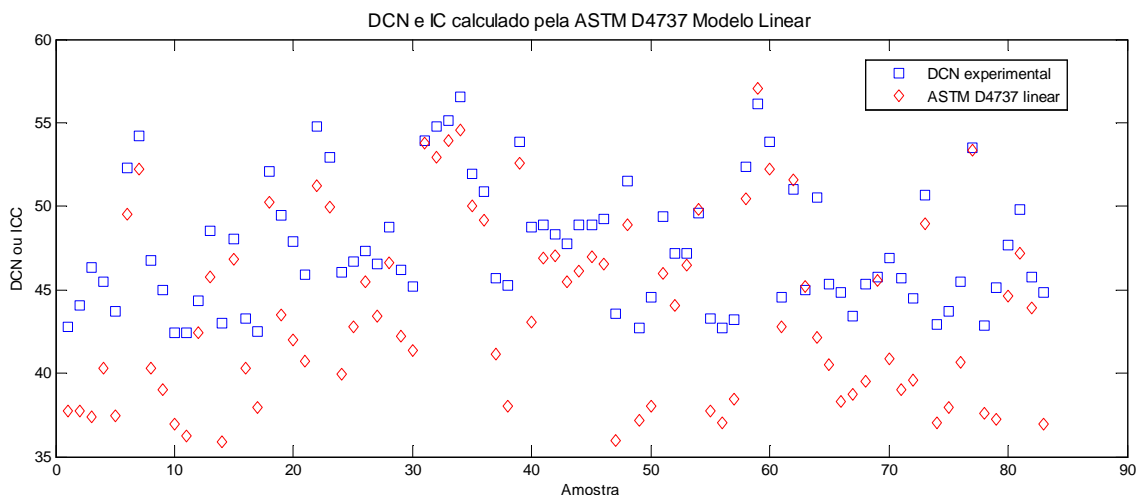


Figura 19- DCN e ICC obtido pela ASTM D 4737 Linear em amostras SBSA

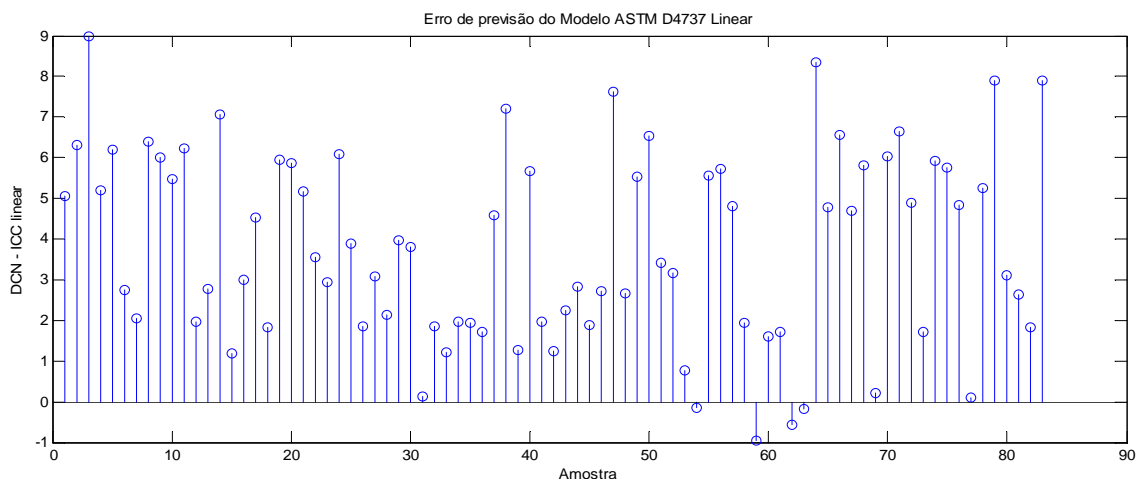


Figura 20- Erro de previsão da ASTM D 4737 Linear em amostras SBSA

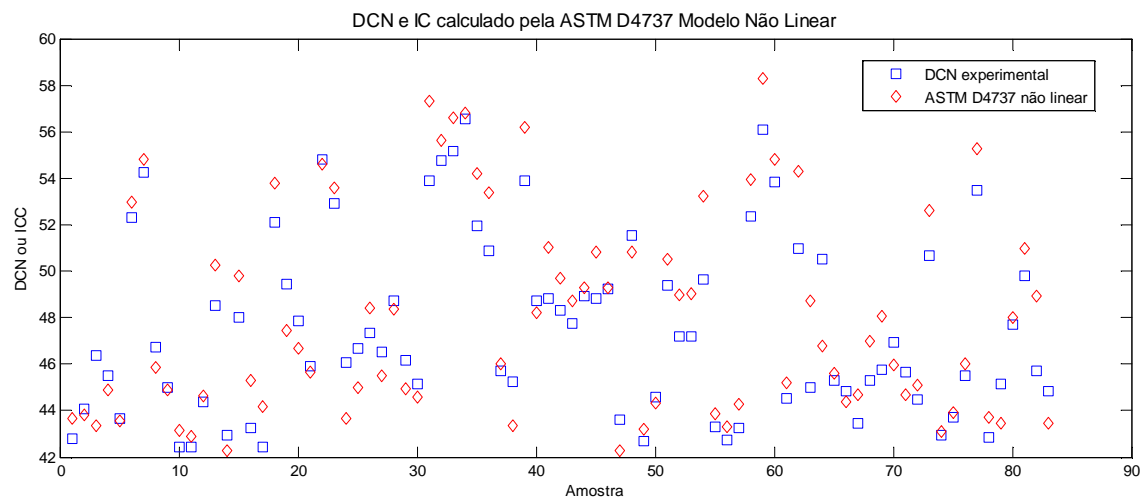


Figura 21- DCN e ICC obtido pela ASTM D 4737 não linear em amostras SBSA

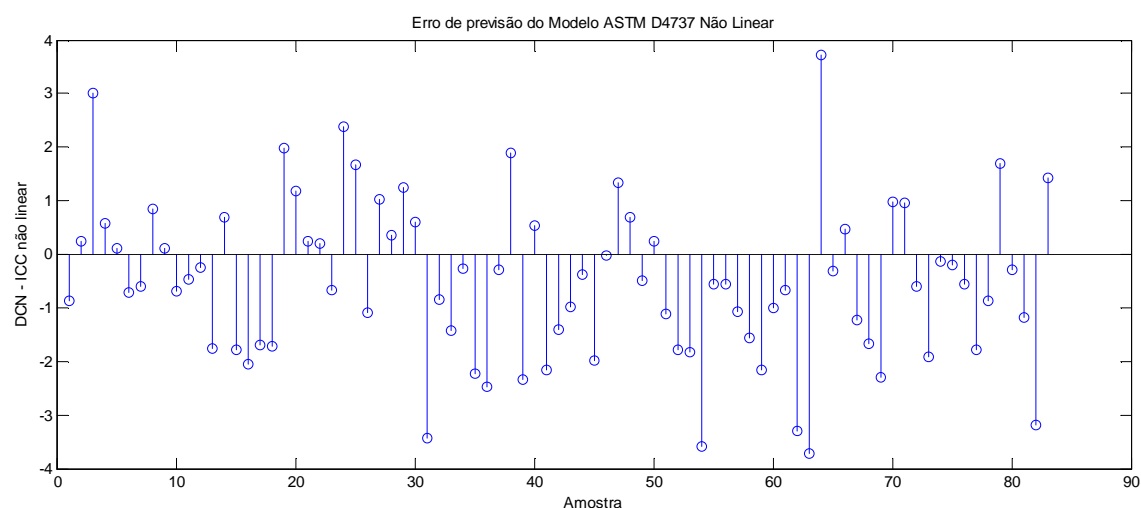


Figura 22- Erro de previsão da ASTM D 4737 não linear em amostras SBSA

Uma análise das Figuras 19 a 22 mostra que o modelo linear não consegue prever o DCN com a mesma precisão que o modelo não linear. Isto se deve ao fato de que os dados utilizados para a sua regressão eram de amostras com teor de enxofre muito baixo, o que não é o caso das amostras em tela. Assim é natural que o modelo não linear apresente erro de previsão melhor distribuído e com menor amplitude. Foi observado um erro médio por amostra de 4,46 pontos no modelo linear.

Mesmo com melhor desempenho, a correlação não linear ainda apresenta erro de previsão muito próximo da especificação da norma (menor que 2 pontos para 65 % das amostras). Isto se deve às características do diesel brasileiro, com alta dependência do craqueamento catalítico e hidro-tratamento. Provavelmente as características físico-químicas das amostras utilizadas para gerar a correlação eram diferentes das do diesel paranaense. Observou-se um erro médio por ponto de 1,57 pontos.

4.3.3 Modelo tipo ASTM D 4737 com coeficientes corrigidos

A expressão adotada na norma ASTM D 4737 representa bem um conjunto de amostras, mas para o caso do diesel comercializado no Brasil, particularmente no Paraná, poderia ter um erro de previsão menor. Assim, o próximo modelo testado tem exatamente a forma da norma ASTM, mas teve seus parâmetros recalculados pelo método de mínimos quadrados.

A forma linear teve seus parâmetros ajustados conforme apresentado na equação 33. O erro médio por amostra observado na fase de ajuste foi de 0,72 por ponto e o erro médio por amostra no teste foi de 0,91 por ponto.

$$\text{ICC} = 269,874 + 0,0992T_{10} + 0,0603T_{50} + 0,0383T_{90} - 320,759D_{15} \quad (33)$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,942$

Teste F = 225,527

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,78399

As figuras 23 a 25 apresentam o desempenho do modelo linear corrigido e o modelo ASTM D 4737 linear e nelas se observa a nítida melhora de previsão. Na Figura 23 fica evidente a tendência ao erro do modelo ASTM D 4737 linear.

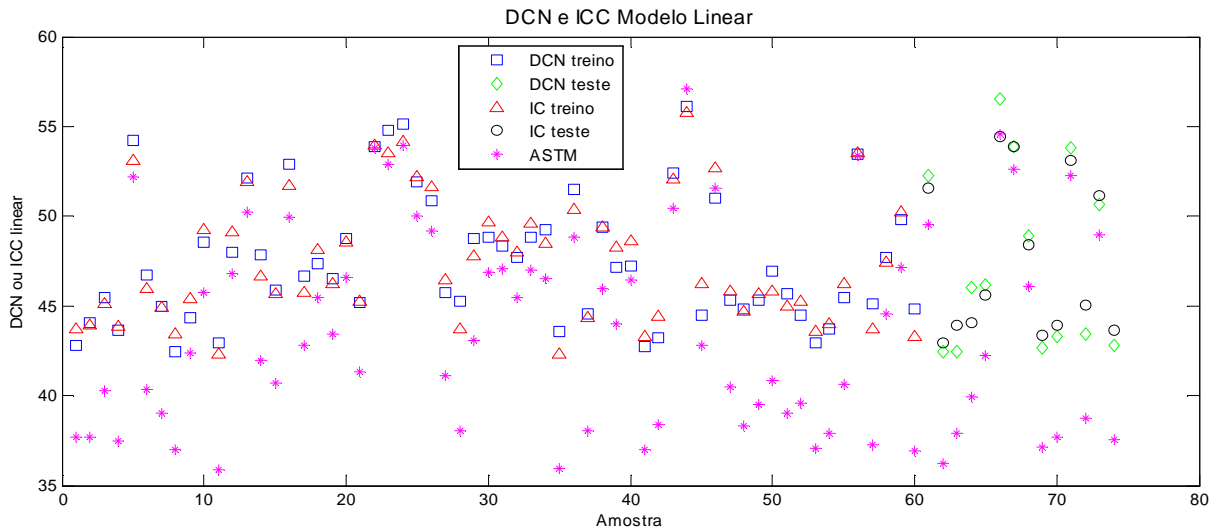


Figura 23 – DCN e ICC calculado pelo modelo tipo ASTM linear corrigido

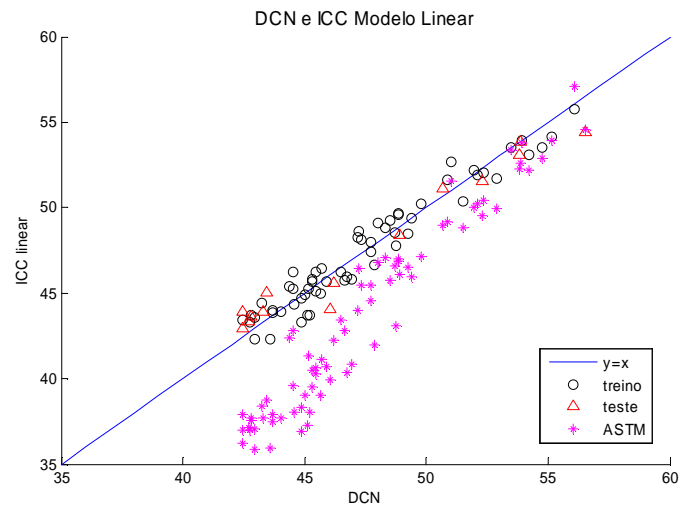


Figura 24 – Comparação entre ICC e DCN para modelo tipo ASTM linear

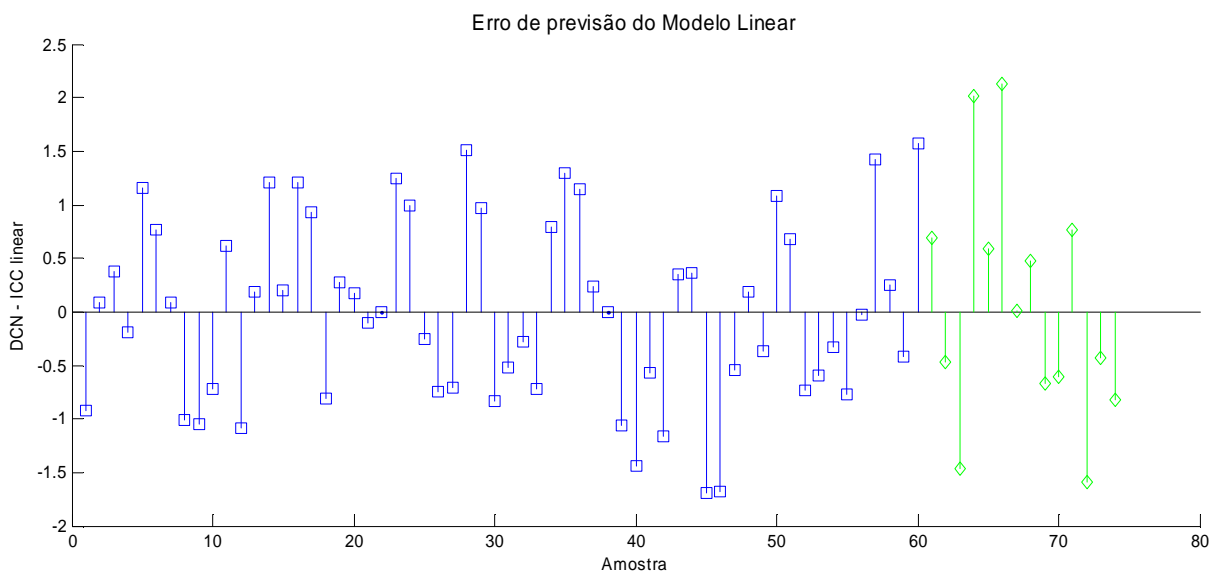


Figura 25 – Erro de previsão do modelo tipo ASTM linear corrigido (treino em azul e teste em verde)

O desempenho do modelo não linear é apresentado nas Figuras 26 a 28. Novamente é possível observar melhora de capacidade preditiva, indicando que a forma do modelo é robusta.

A equação (34) apresenta os coeficientes recalculados. O erro médio por amostra no ajuste é de 0,64 por ponto e no teste de 0,95 por ponto.

$$\text{ICC} = 47,1516 + 0,1120T_{10N} + [0,0210 + 1,3053B]T_{50N} + [0,0525 - 0,8256B]T_{90N} + 0,0004[(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + 14,9576B + 321,5853B^2 \quad (34)$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,953$

Teste F = 129,041

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,6926

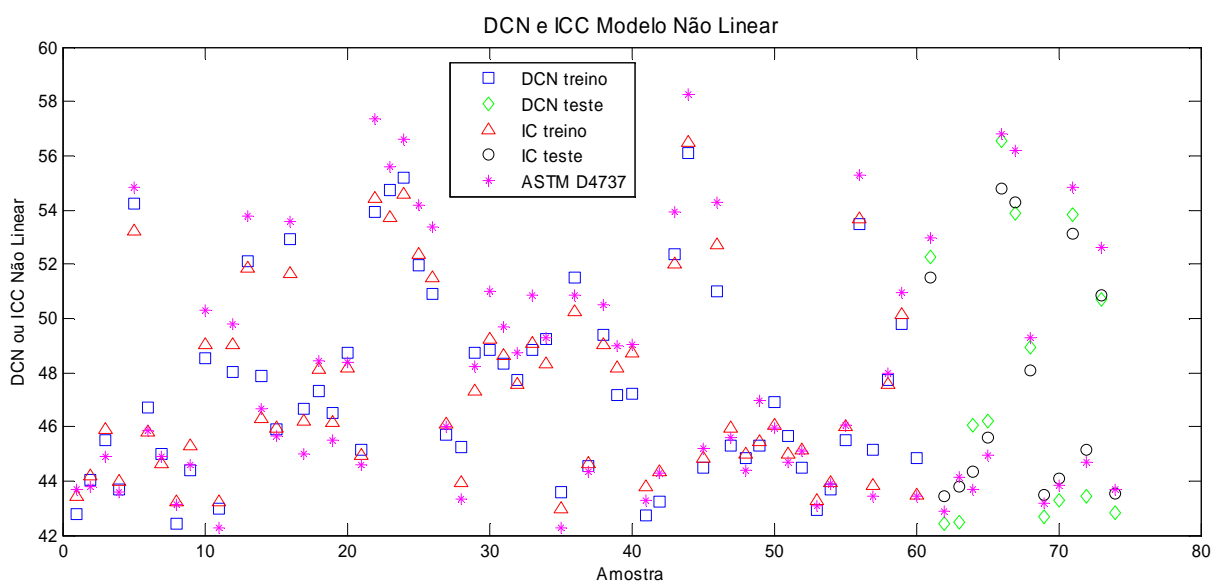


Figura 26 -DCN e ICC calculado pelo modelo tipo ASTM não linear corrigido

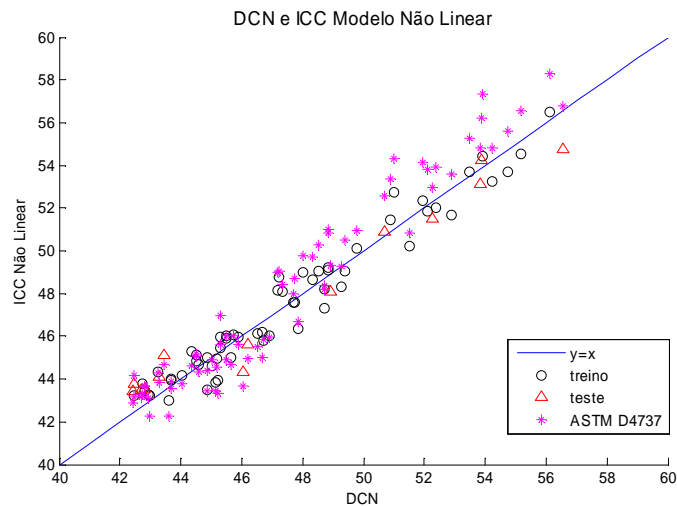


Figura 27 - Comparação entre ICC e DCN para modelo tipo ASTM não linear

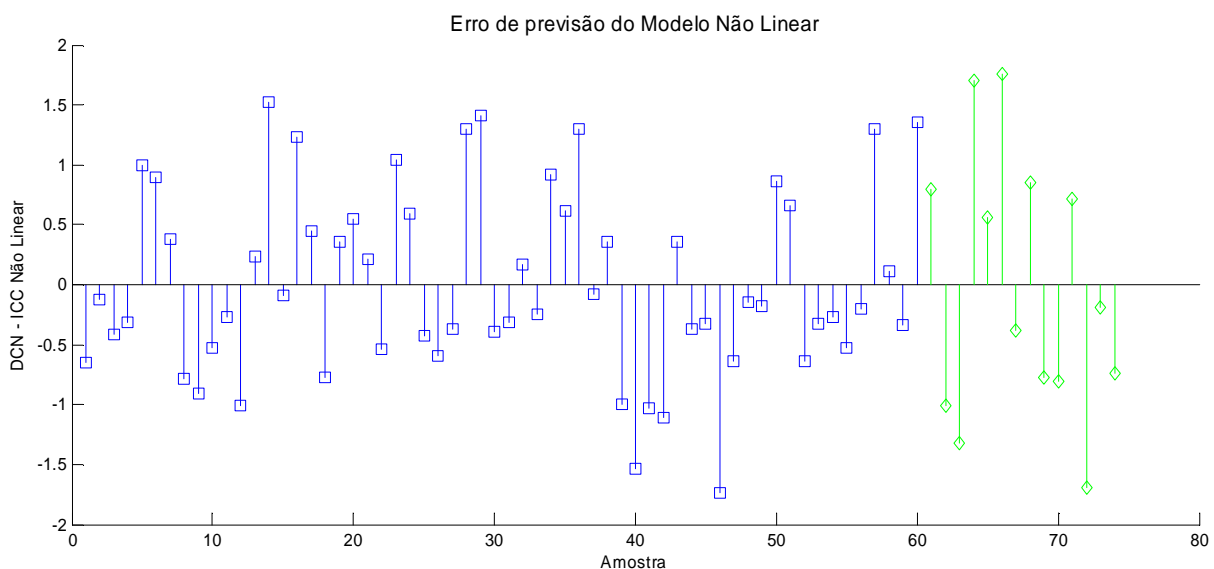


Figura 28 - Erro de previsão do modelo tipo ASTM não linear corrigido (treino em azul e teste em verde)

As Figuras 27 e 28 mostram uma melhor capacidade preditiva do modelo não linear e também uma dispersão menor que o observado no modelo ASTM D 4737.

Esta correção dos parâmetros dos dois modelos apresentados por si só já justificaria a adoção deste modelo para o cálculo do ICC no Brasil, atualizando-se a norma NBR 14759:2007. No caso do modelo linear, os dados utilizados de DCN foram para amostras com teor de enxofre entre 500 e 2000 ppm. Tendo-se disponibilidade de dados de amostras com baixo teor de enxofre, uma simples

correção de coeficientes lineares é suficiente para calcular o ICC para este tipo de combustível.

4.3.4 Modelo tipo ASTM D 4737 considerando aditivo

Uma primeira tentativa de melhorar a previsão do modelo é adicionar um termo linear que depende do teor de aditivo ao modelo do tipo ASTM. Para o ajuste do modelo foram utilizados dois conjuntos de dados. Um contendo todas as amostras e outro contendo só amostra com biodiesel. Isto se deve ao fato de que a partir de 2008 é obrigatória a adição de biodiesel e procurou-se analisar a exigência mais recente em qualidade dos combustíveis.

De um total de 290 amostras com e sem aditivo e com e sem biodiesel, chegou-se a um conjunto com 239 amostras para o primeiro caso e um conjunto com 105 amostras que acabou sendo reduzido para 99 ao se retirarem os pontos com maior erro estatístico e que minimizam o erro de previsão com 95 % de confiança.

O Modelo linear com aditivo é apresentado na equação 35. Os coeficientes desta equação foram obtidos com o conjunto de 239 amostras.

$$\text{ICC} = 275,5218 + 0,1055 T_{10} + 0,070648 T_{50} + 0,0496 T_{90} - 337,0805 D_{15} + 0,6602 Ad_N \quad (35)$$

onde

$Ad_N = (\text{teor de aditivo em ppm})/100$;

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,9483$

Teste F = 683,13

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,5796

O modelo linear com aditivo apresentou erro médio por amostra de 0,62 pontos e erro médio por amostra no conjunto de teste de 0,69 por ponto. Para comparar, a

equação linear ASTM D 4737 apresentaram erro médio por amostra de 4,72 por ponto.

Uma avaliação visual é apresentada na Figura 29 onde se observa os pontos do conjunto de ajuste e de teste. Fica evidente a menor capacidade de previsão da equação linear ASTM D 4737 também quando se analisa a Figura 30. Analisando-se a Figura 31, nota-se que o erro de previsão é bem distribuído e menor do que é aceito pela ASTM. Pela simplicidade do modelo, é um forte candidato a fazer parte de uma norma brasileira para o cálculo do ICC.

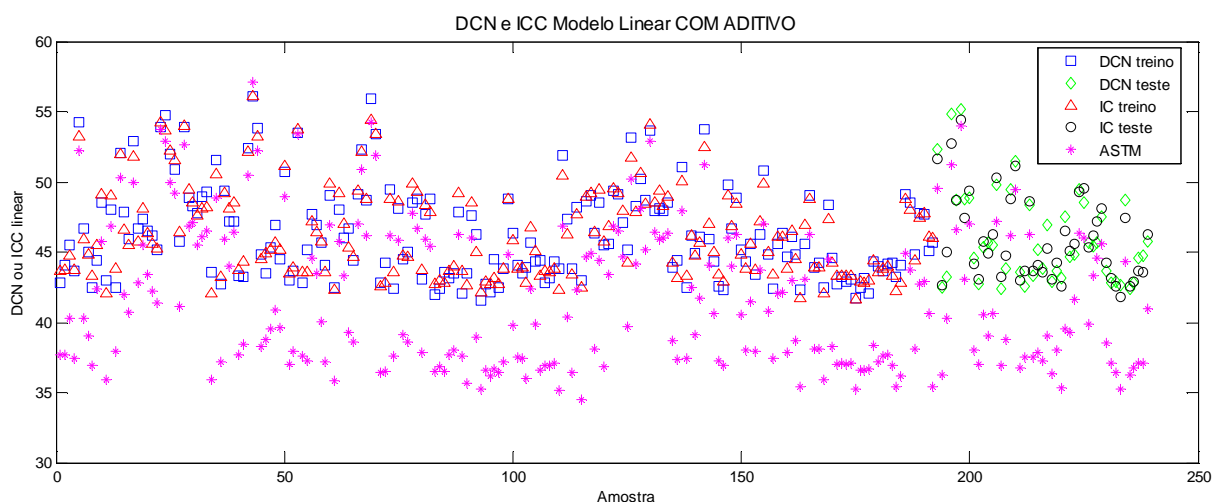


Figura 29 – DCN e ICC calculado pelo modelo linear com aditivo

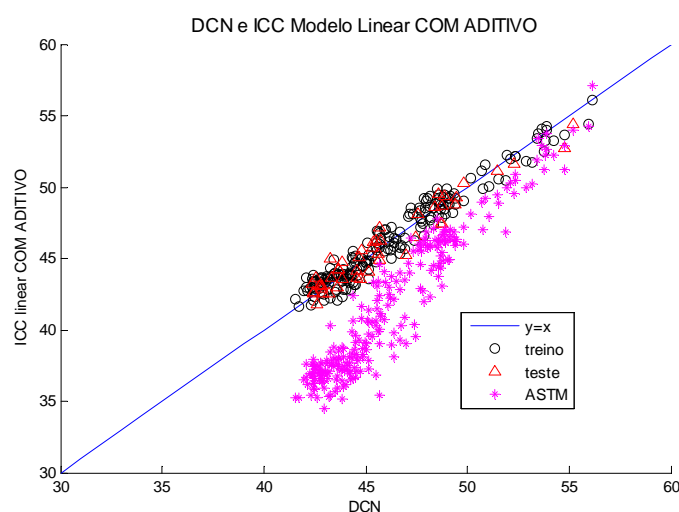


Figura 30 – Comparação entre ICC e DCN para modelo tipo linear com aditivo

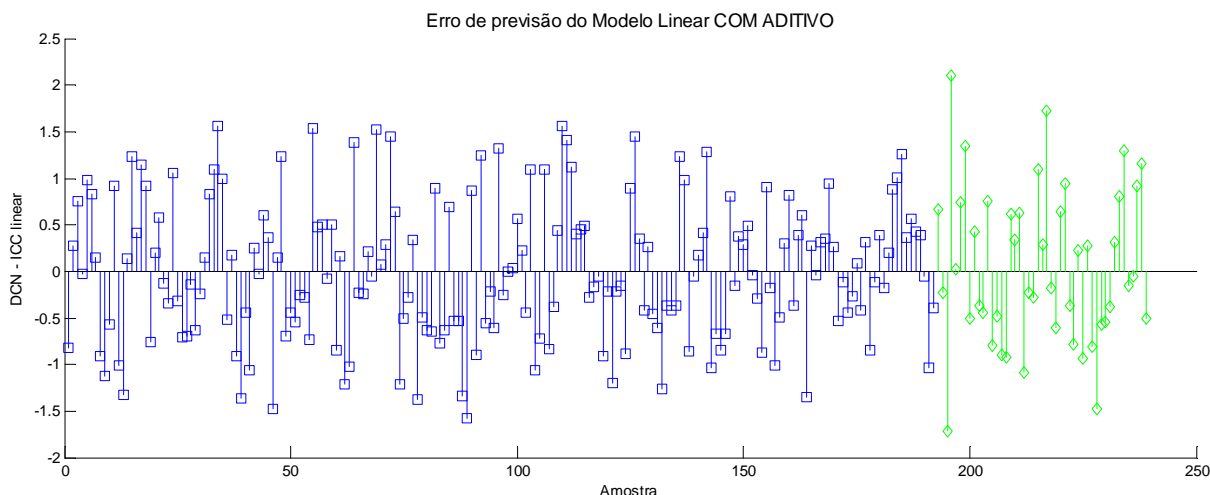


Figura 31 - Erro de previsão do modelo linear com aditivo (treino em azul e teste em verde)

O modelo não linear com aditivo da equação 36 foi obtido utilizando o método dos mínimos quadrados. O erro médio por amostra no ajuste foi de 0,60 por ponto e no teste de previsão foi de 0,65, enquanto que a equação ASTM D 4737 não linear apresentou erro médio por ponto de 0,92 por ponto.

$$\begin{aligned} \text{ICC} = & 44,9196 + 0,114786T_{10N} + [0,07553 + 0,67967B]T_{50N} + [0,078825 - \\ & 0,095545B]T_{90N} + 0,00044964 [(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + 86,07567B - 46,04308B^2 + \\ & 0,860679Ad_N - 0,057212Ad_N^2 \end{aligned} \quad (36)$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,9521$

Teste F = 359,57

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,5527

Uma análise das Figuras 32 e 33 mostra que a equação ASTM D 4737 não linear tende a sobre-estimar o valor do DCN. O modelo não linear com aditivo proposto consegue ter uma dispersão de erro mais homogênea e menor do que a aceita pela ASTM (Figura 34). Considerando sua capacidade de previsão, este modelo apresenta variância de erro ligeiramente menor que o modelo ASTM corrigido da equação 34.

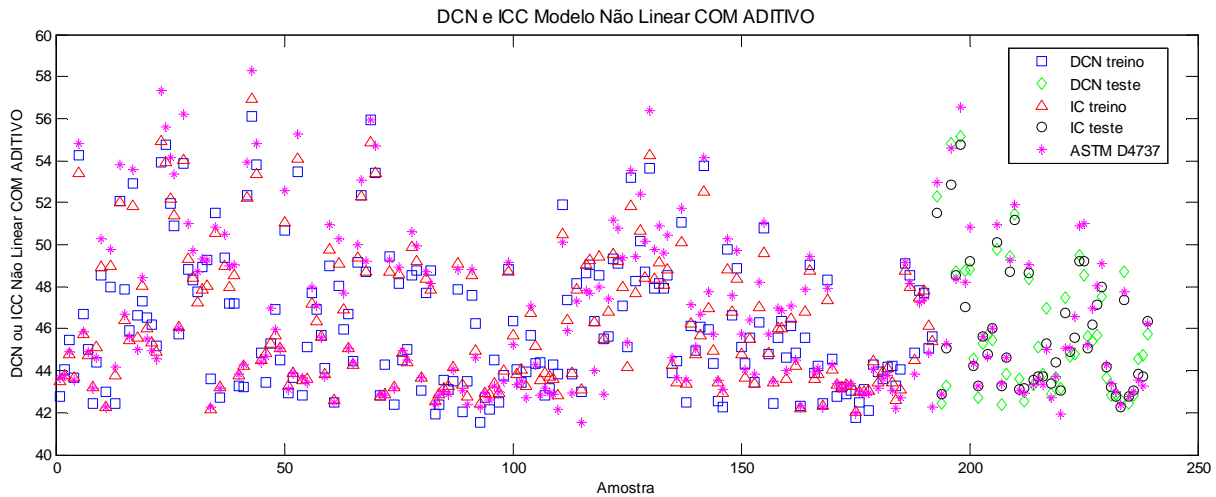


Figura 32 – DCN e ICC calculado pelo modelo não linear com aditivo

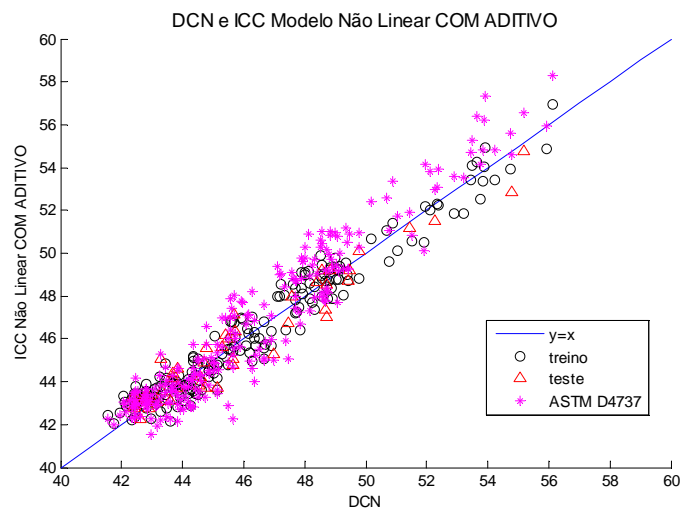


Figura 33 – Comparação entre ICC e DCN para modelo tipo não linear com aditivo

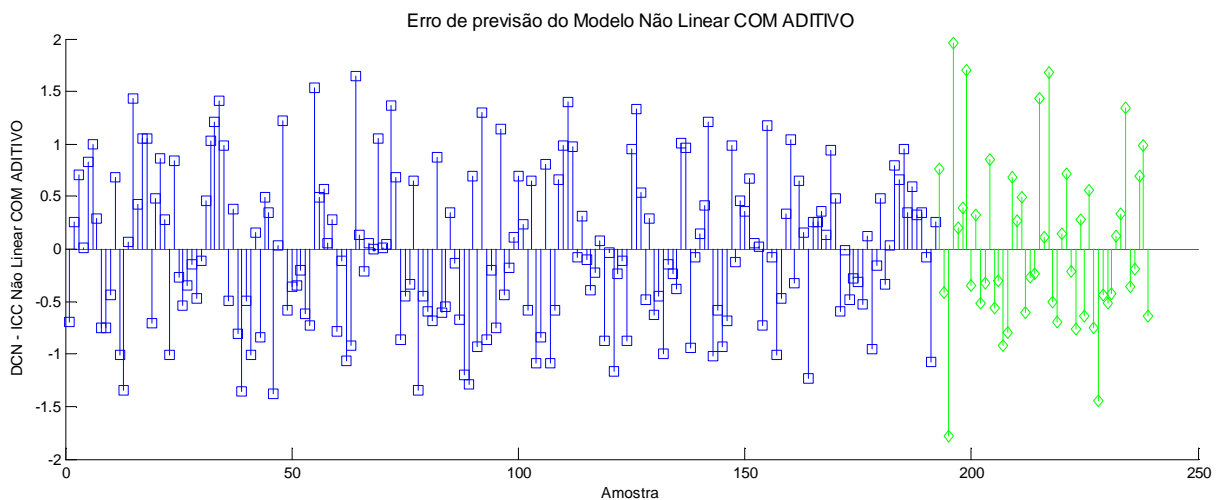


Figura 34 - Erro de previsão do modelo não linear com aditivo (treino em azul e teste em verde)

A utilização do conjunto de pontos com 2 % de biodiesel não permite uma comparação direta com os modelos linear e não linear com aditivo, pois o número de pontos experimentais é significativamente menor. Assim, a simples comparação de parâmetros estatísticos limita a análise. Mesmo assim, será feita uma comparação qualitativa com os modelos obtidos com todos os pontos experimentais e com os modelos ASTM com parâmetros corrigidos.

Os próximos dois modelos apresentados foram obtidos utilizando um conjunto de dados composto por 99 amostras com biodiesel a 2 %, tendo ou não presença de aditivo melhorador de cetano.

O modelo linear é apresentado na equação 37.

$$\text{ICC} = 304,9942 + 0,12839T_{10} + 0,01893T_{50} + 0,07908T_{90} - 372,6077D_{15} + 0,99925Ad_N \quad (37)$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,9246$

Teste F = 181,52

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,7888

Comparando-se com o modelo da equação 34, houve pequena variação no valor dos coeficientes lineares, mas estatisticamente a estimativa da variância do erro aumentou e tanto o coeficiente de correlação quanto o valor do teste F diminuíram. O erro de previsão médio no ajuste foi de 0,68 por ponto e o de teste foi de 0,69 por ponto. Apesar do menor número de pontos, é possível afirmar que o modelo é representativo do universo de amostras de B2 disponíveis.

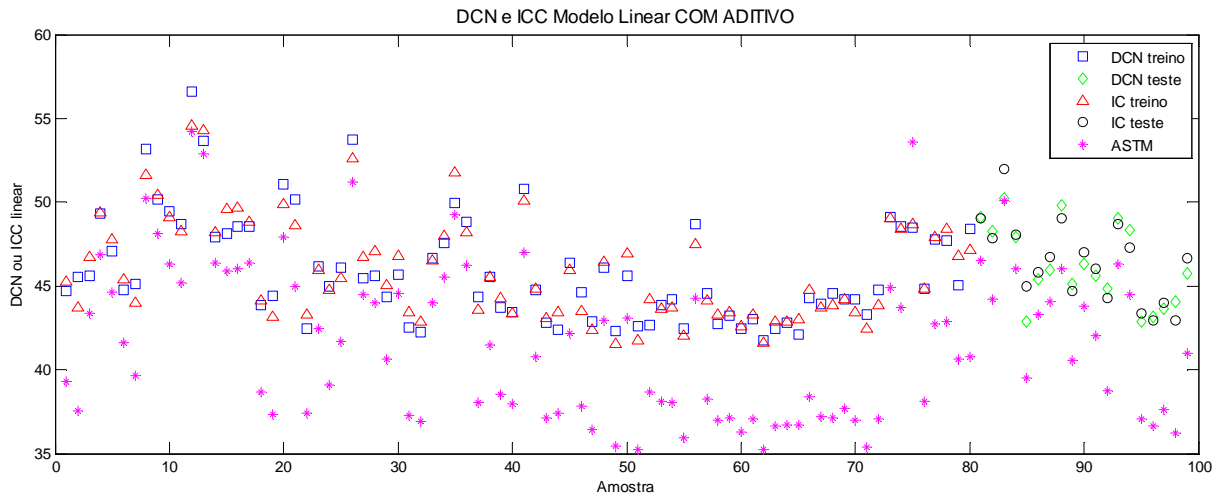


Figura 35 - DCN e ICC calculado pelo modelo linear com aditivo para amostras B2

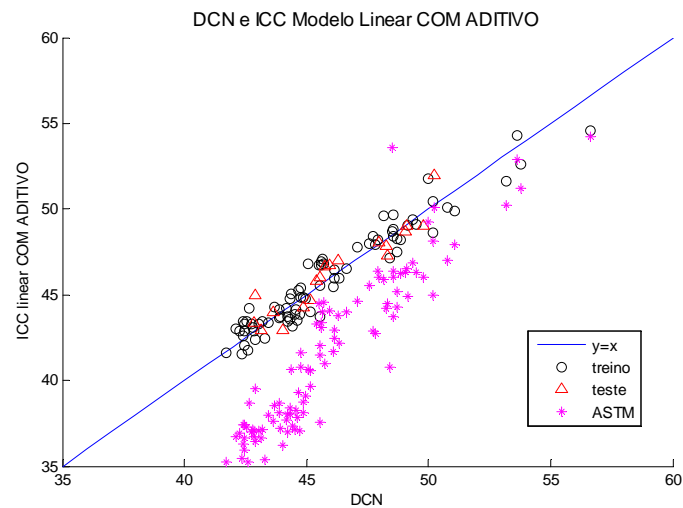


Figura 36 - Comparação entre ICC e DCN para modelo linear com aditivo para amostras B2

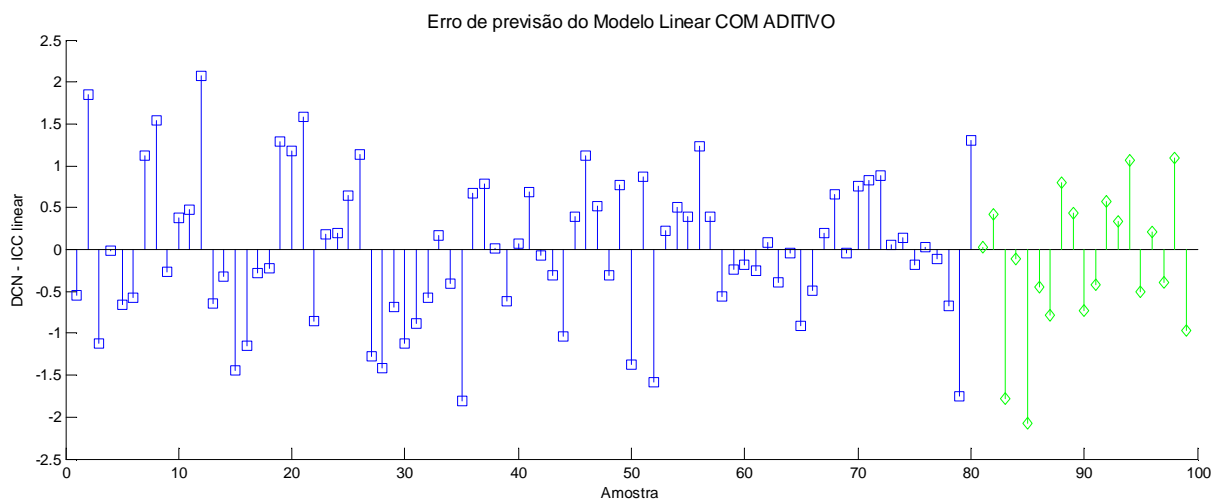


Figura 37 - Erro de previsão do modelo linear com aditivo para amostras B2 (treino em azul e teste em verde)

A equação 38 considera a presença do aditivo, mas seus coeficientes foram obtidos utilizando o método dos mínimos quadrados com as 99 amostras de B2. Os erros médios associados foram de 0,58 por ponto por amostra no ajuste e 0,68 por ponto no teste, valores ligeiramente maiores do que os obtidos com todas as amostras.

$$\begin{aligned} \text{ICC} = & 38,8247 + 0,31798T_{10N} + [0,0206887 - 0,20015B]T_{50N} + [0,443367 - \\ & 4,74759B]T_{90N} + 0,00399668[(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + 342,4440B - 1394,3697B^2 + \\ & 1,33288Ad_N - 0,24796Ad_N^2 \end{aligned} \quad (38)$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,9504$

Teste F = 132,41

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,5558

Mesmo com um conjunto menor de dados conseguiu-se um coeficiente de correlação semelhante ao do modelo obtido com todos os pontos experimentais. Uma comparação com o modelo não linear com aditivo e o modelo ASTM corrigido mostra que este modelo consegue representar melhor as características de auto-ignição do B2 coletado em 2007.

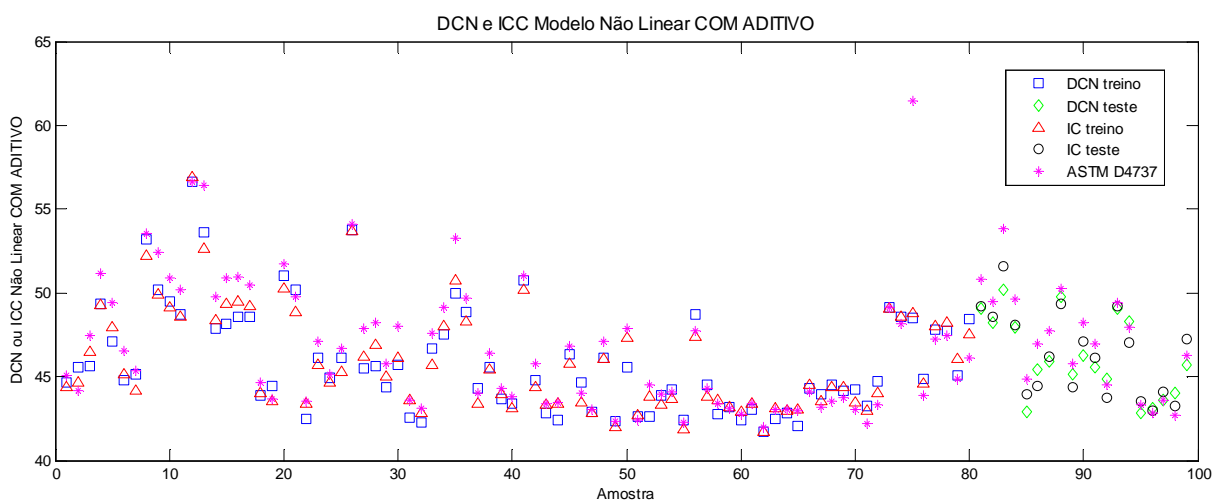


Figura 38 - DCN e ICC calculado pelo modelo não linear com aditivo para B2

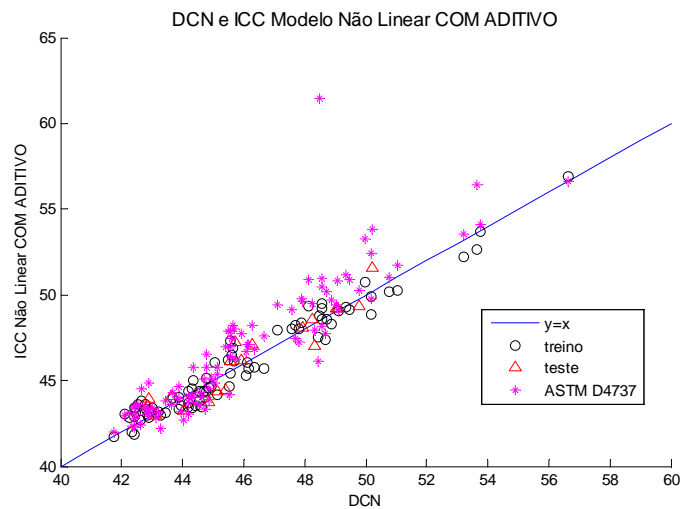


Figura 39 - Comparação entre ICC e DCN para modelo não linear com aditivo para amostras B2

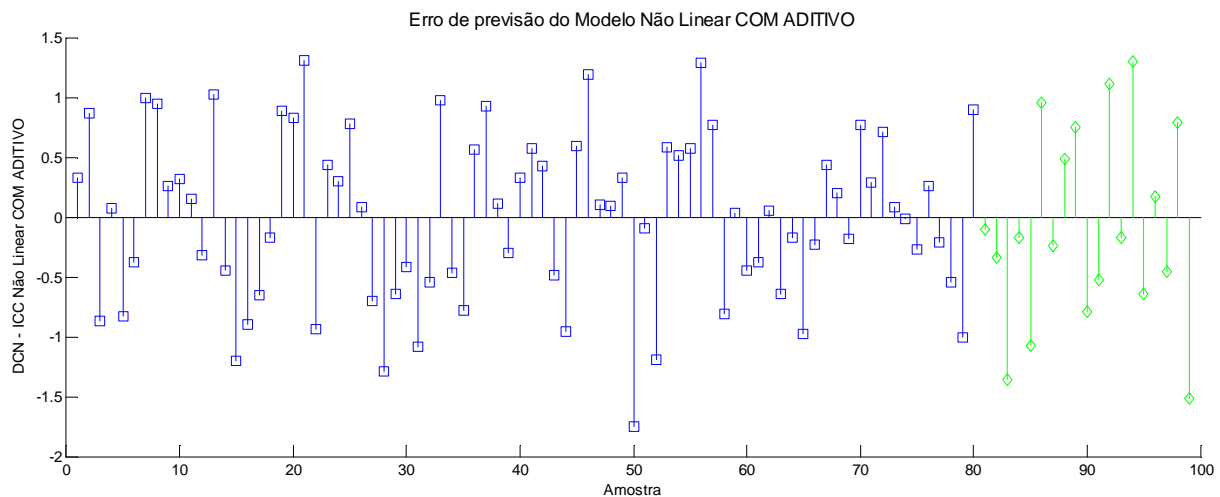


Figura 40- Erro de previsão do modelo não linear com aditivo para amostras B2 (treino em azul e teste em verde)

Como essas amostras foram coletadas em 2007 é possível que possa haver erro de dosagem ou problemas de armazenamento que não foram monitorados. Um conjunto maior de amostras de B2, com biodiesel de várias origens pode tornar a correlação mais representativa da realidade do mercado brasileiro de diesel.

4.3.5 Modelo Quadrático com Coeficientes Lineares

O estudo realizado com os modelos anteriores indica a necessidade de pelo menos atualizar os coeficientes dos modelos da norma ASTM D 4737. A mudança da matriz de petróleo utilizada nas refinarias e o aumento da demanda de diesel fazem com que haja flutuação na qualidade do diesel produzido nas refinarias e necessidade de aditivação para atender a especificação de NC mínimo. Foram encontradas amostras com teor de aditivo próximo a 500 ppm e que tinham ICC muito baixo.

Utilizando-se todos os pontos experimentais e o método dos mínimos quadrados, chega-se à equação 39. O erro médio por ponto no ajuste foi de 0,58 por ponto e no teste foi de 0,66 por ponto.

$$\begin{aligned}
 ICC = & - 333,0395 - 0,95088T_{10} - 0,049147T_{50} + 0,047958T_{90} + 1410,7635D_{15} + \\
 & 1,43445Ad_N + 0,0026875T_{10}^2 + 0,000237668T_{50}^2 - 1,8047e-005T_{90}^2 - \\
 & 1046,7071D_{15}^2 - 0,20322Ad_N^2
 \end{aligned} \tag{39}$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,9552$

Teste F = 395,23

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,5330

Uma inspeção das Figuras 41 a 43 mostra que o modelo quadrático linear ajusta os dados com grau de correlação e dispersão de erros de forma semelhante a dos outros modelos apresentados. Comparado com o modelo não linear ASTM D 4737, apresenta melhor capacidade preditiva.

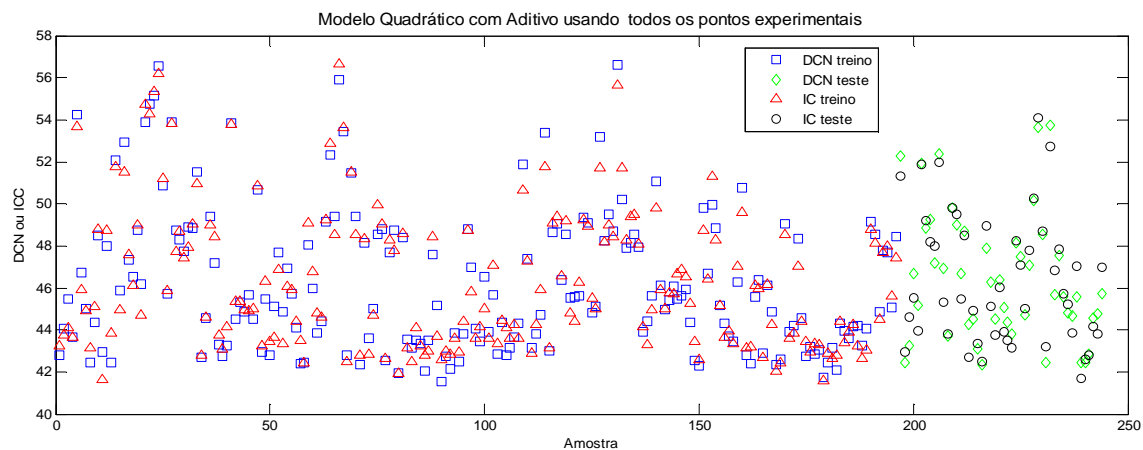


Figura 41 - DCN e ICC calculado pelo modelo quadrático com aditivo calculado usando todos os pontos

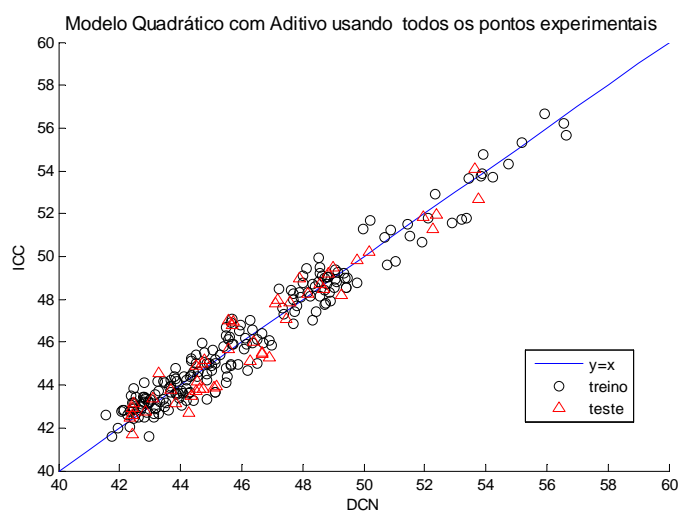


Figura 42 - Comparação entre ICC e DCN para modelo quadrático com aditivo calculado usando todos os pontos

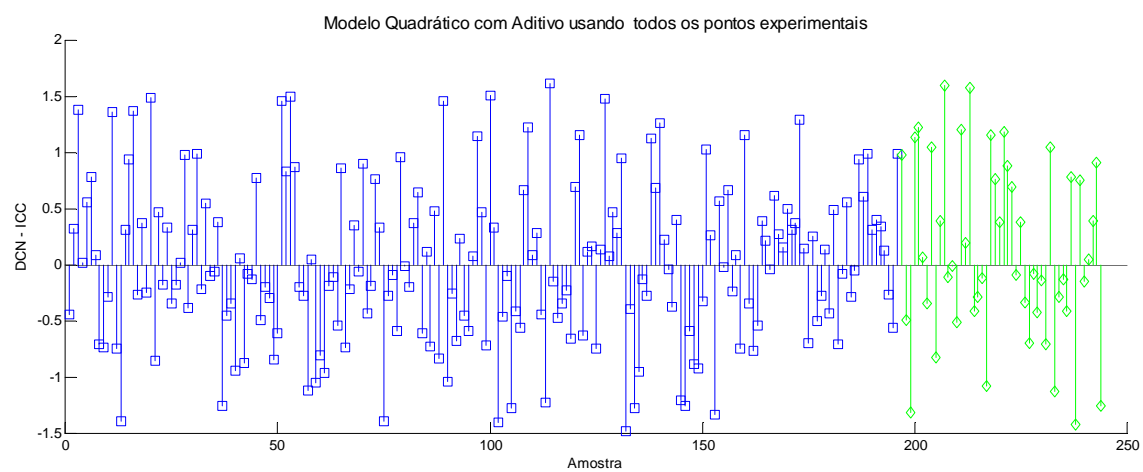


Figura 43 - Erro de previsão do modelo quadrático com aditivo calculado usando todos os pontos (treino em azul e teste em verde)

Utilizando-se apenas as amostras de B2, novamente não houve mudança significativa de qualidade de previsão. O valor dos coeficientes mudou em relação à equação 38, mas a capacidade de previsão se manteve com o mesmo coeficiente de correlação e variância do erro. O desempenho da correlação quadrática com coeficientes lineares obtidos a partir das amostras de B2 é apresentado nas Figuras 44 a 46.

$$\begin{aligned}
 ICC = & - 669,5928 - 2,63959T_{10} + 1,4831T_{50} + 0,043173T_{90} + 2075,2226D_{15} + \\
 & 2,88343Ad_N + 0,0069561T_{10}^2 - 0,00236738T_{50}^2 - 9,81949e-005T_{90}^2 - \\
 & 1427,3086D_{15}^2 - 0,35207Ad_N^2
 \end{aligned} \quad (40)$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,9506$

Teste F = 129,36

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,4297

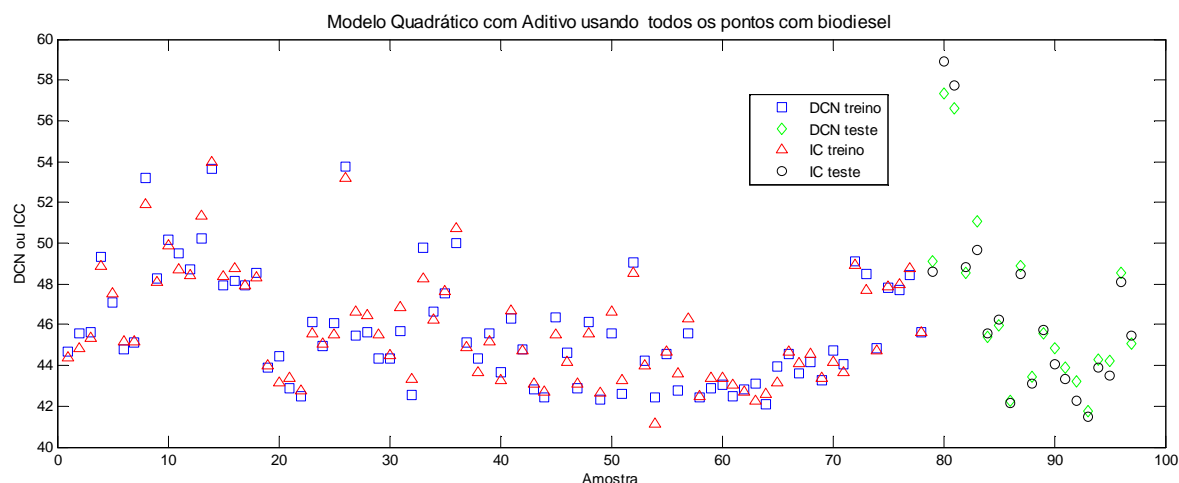


Figura 44 - DCN e ICC calculado pelo modelo quadrático com aditivo calculado usando todos os pontos com B2

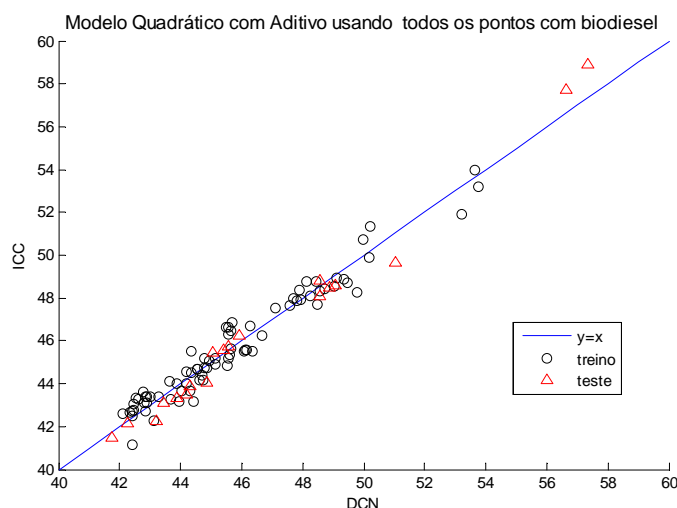


Figura 45 – Comparação entre ICC e DCN para modelo quadrático com aditivo calculado usando todos os pontos com B2

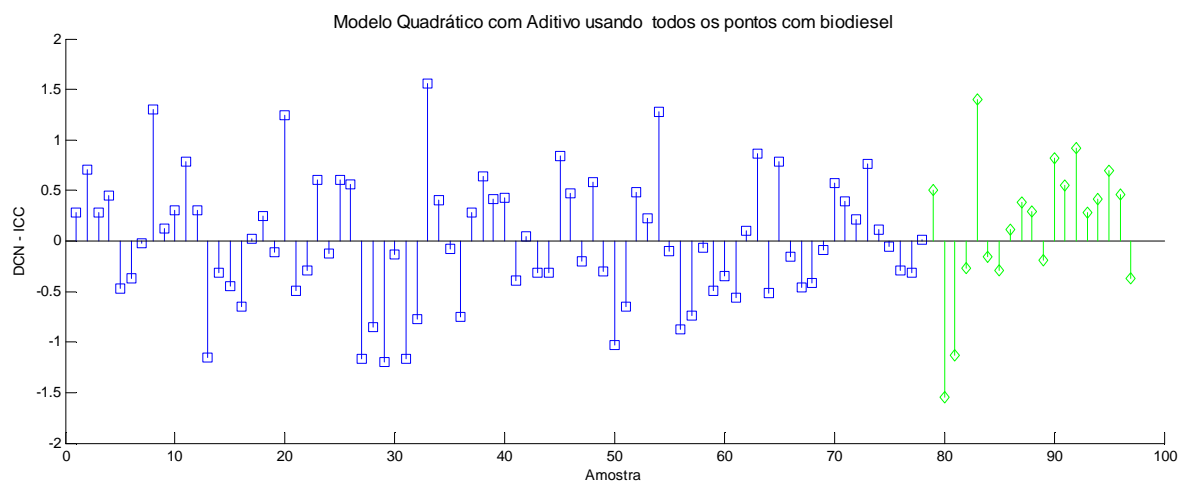


Figura 46 - Erro de previsão do modelo quadrático com aditivo calculado usando todos os pontos com B2 (treino em azul e teste em verde)

4.3.6 Modelos com coeficientes não lineares

Os modelos desenvolvidos e apresentados nos itens anteriores têm em comum o fato de que os coeficientes são lineares e podem ser obtidos pelo método dos mínimos quadrados. O único parâmetro não linear faz parte do modelo da norma ASTM D 4737 ligado à densidade (parâmetro B), mas decidiu-se por não alterar o seu valor nos modelos anteriores.

Existem diversas técnicas de otimização que podem ser utilizadas para ajustar um modelo não linear a um conjunto de dados. Neste caso em particular serão utilizados os métodos tipo que usam o gradiente e a Hessiana da função, tais como os métodos de Gauss-Newton; Quasi-Newton com BFGS , DFP e Gradiente Descendente (*Steepest Descent*), e outros como o Simplex de Nelder e Mead e o método de Levenberg-Marquardt. Todos esses métodos são clássicos e de fácil utilização com o pacote de otimização do Matlab.

Numa investigação inicial, foram testados um modelo tipo exponencial e um modelo de potência.

4.3.7 Modelos Exponencial

A maioria dos processos naturais pode ser descrita por uma combinação de funções exponenciais. Apesar do diesel não ser exatamente um processo natural, tem origem no petróleo e esta é a motivação para se tentar uma equação que contenha termos exponenciais. A equação 36 mostra o modelo proposto com os coeficientes não lineares obtidos pelo método do Quasi-Newton com BFGS e os coeficientes lineares obtidos com o método dos mínimos quadrados. O erro médio por amostra no ajuste foi de 0,60 por ponto e o erro médio por amostra no teste foi de 0,69 por ponto, valores semelhantes aos obtidos nos ajustes de modelos com coeficientes lineares. O modelo da equação 41 também possui termos lineares porque possuem influência significativa no valor do ICC.

$$\begin{aligned}
 ICC = & 71221,28 + 19,883T_{10A} + 10,522T_{50A} + 4,373T_{90A} + 8651,57D_{15A} + 4,0499Ad_N \\
 & + 53356,62\exp[-5,3618(T_{10A})] + 3748947,88\exp[-5,8905(T_{50A})] \\
 & + 7322,06\exp[-2,9754(T_{90A})] - 71292,47\exp[0,1147D_{15A}] \\
 & - 20,4\exp[-0,126Ad_N]
 \end{aligned} \tag{41}$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,953$
 Teste F = 385,78
 Parâmetro p do teste F = 0
 Estimativa da variância do erro = 0,5795

onde:

$$T_{10A} = T_{10}/100$$

$$T_{50A} = T_{50}/100$$

$$T_{90A} = T_{90}/100$$

$$D_{15A} = D_{15}/1000$$

$$Ad_N = Ad/100$$

T_{10} = temperatura na qual 10% da amostra destilou (°C)

T_{50} = temperatura na qual 50% da amostra destilou (°C)

T_{90} = temperatura na qual 90% da amostra destilou (°C)

D_{15} = densidade a 15° C, é obtida por correção em software específico a partir da densidade a 20°C.

Ad= aditivo em ppm

As Figuras 47 a 49 apresentam a capacidade preditiva do modelo exponencial, que é semelhante aos demais modelos já vistos. O coeficiente de correlação e a variância do erro confirmam essa tendência. Os parâmetros não lineares foram obtidos utilizando-se o método do Quasi Newton com BFGS, mas as outras técnicas utilizadas chegaram a valores semelhantes de parâmetros e de capacidade preditiva (Tabela 9)

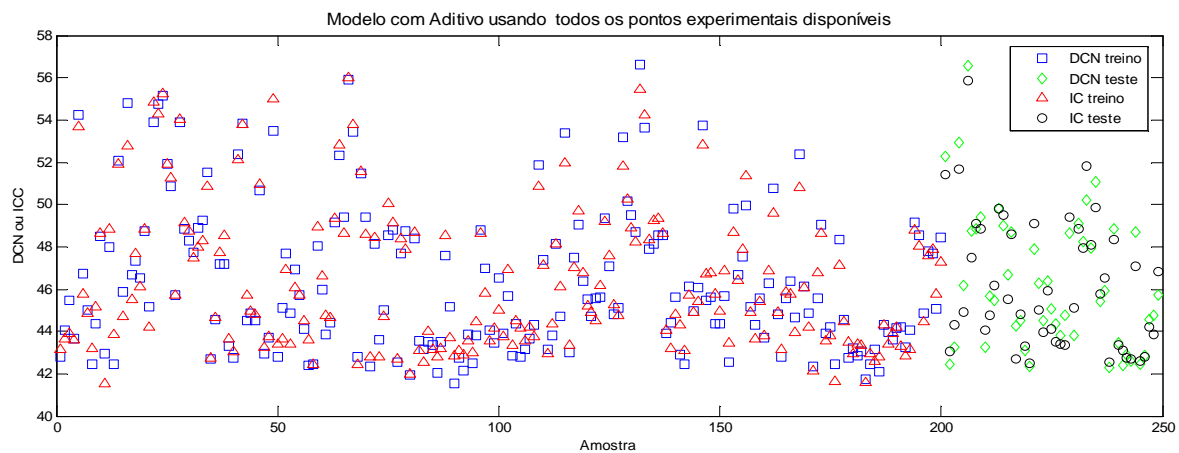


Figura 47 - DCN e ICC calculado pelo modelo exponencial com aditivo calculado usando todos os pontos

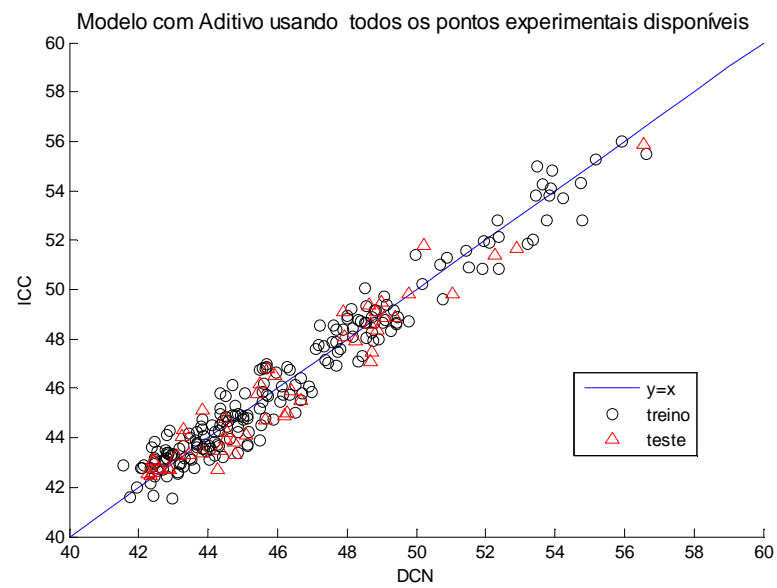


Figura 48 - Comparação entre ICC e DCN para modelo exponencial com aditivo calculado usando todos os pontos

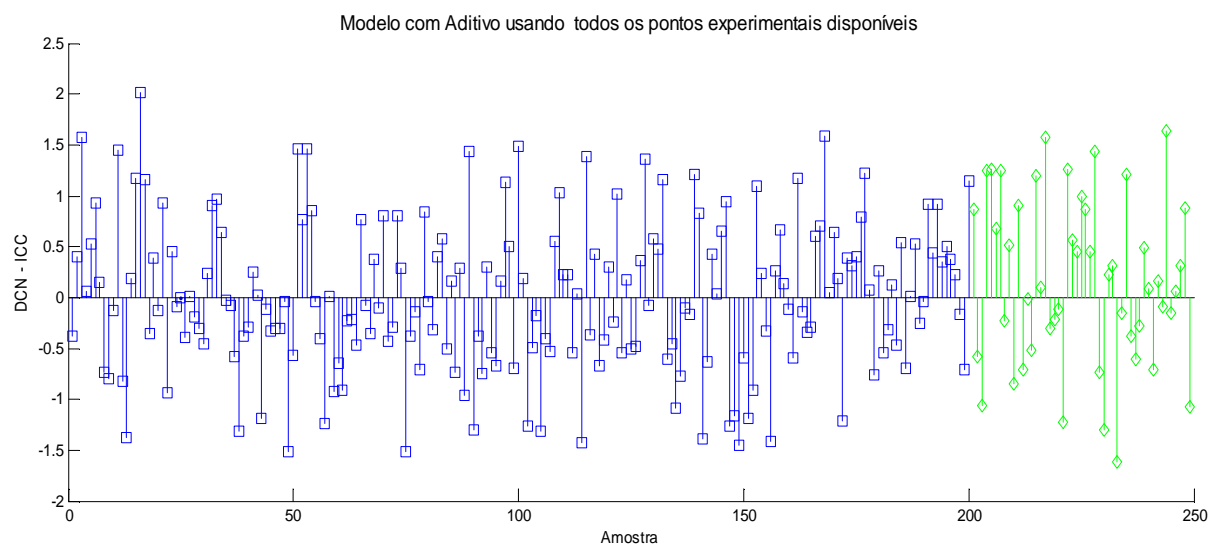


Figura 49 - Erro de previsão do modelo exponencial com aditivo calculado usando todos os pontos (treino em azul e teste em verde)

Tabela 09- Resultados Modelo não Linear Exponencial

Conjunto de amostras	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste
todas	BFGS	0,953	385.78	0,5795	0,60	0,69
todas	DFP	0,953	385.657	0.5757	0,60	0,69
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,953	385,73	0,5766	0,60	0,69
todas	GAUSS-NEWTON	0,953	385.48	0,5770	0,60	0,69
todas	LEVENBERG-MARQUARDT	0,953	385.48	0,5770	0,60	0,69
todas	SIMPLEX	0,953	257,06	0,6297	0,62	0,78
Só com B2	BFGS	0,952	137.196	0.5065	0.53	0.57
Só com B2	DFP	0,952	136.914	0,5075	0,53	0,57
Só com B2	<i>Steepest Descent</i>	0,952	137.081	0,5069	0,53	0,57
Só com B2	GAUSS-NEWTON	0,952	137.033	0.5282	0.56	0,74
Só com B2	LEVENBERG-MARQUARDT	0,952	137.033	0.5071	0.53	0,57
Só com B2	SIMPLEX	0,94	119,59	0,6574	0,56	0,73

As Figuras 50 a 52 apresentam a previsão do Modelo Exponencial calculado a partir de amostras de B2 disponíveis (Equação 42). Novamente o método Quasi-Newton com BFGS apresentou um modelo ligeiramente melhor que as demais técnicas, apesar de que todos possuem desempenho semelhante. Um número maior de amostras pode melhorar a capacidade preditiva do modelo.

O modelo exponencial também pode ser utilizado como modelo para cálculo do ICC por apresentar desempenho semelhante aos demais modelos.

$$\begin{aligned}
 ICC = & 132,0349 + 93,1097T_{10A} + 22,6690T_{50A} - 4,0636T_{90A} - 7,7222Ad_N \\
 & + 761,9704\exp(-1,1933T_{10A}) + 0,0012368\exp(1,3995T_{90A}) \\
 & - 147,9339\exp(0,9943D_{15A}) - 47,0911\exp(-0,2567Ad_N)
 \end{aligned} \tag{42}$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,952$
Teste F = 137,196
Parâmetro p do teste F = 0
Estimativa da variância do erro = 0,5065

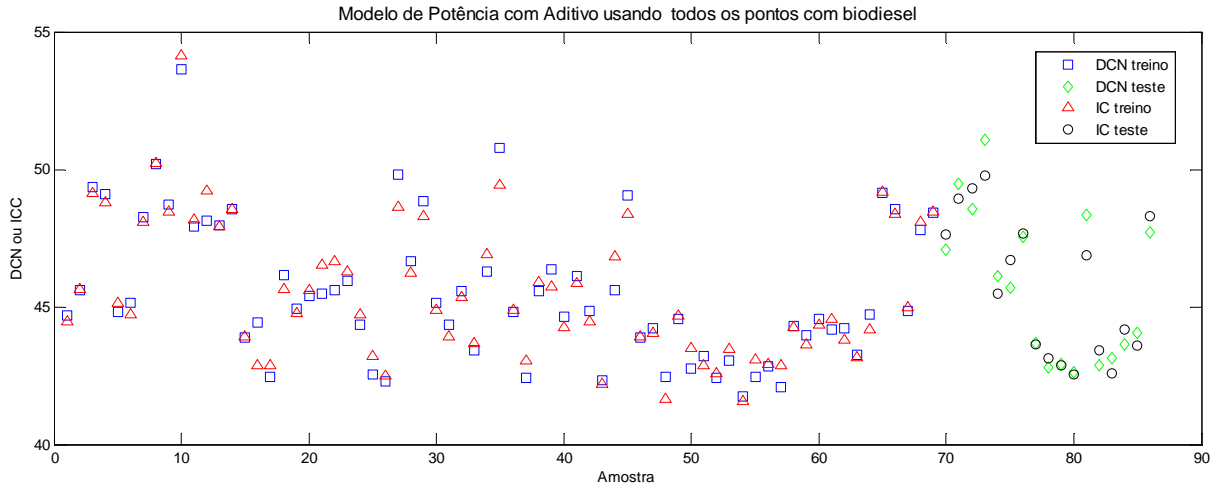


Figura 50 - DCN e ICC calculado pelo modelo exponencial calculado usando todos os pontos com B2

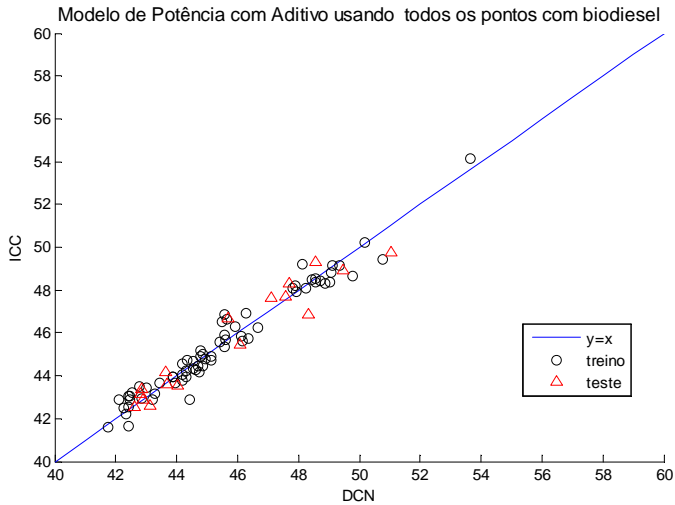


Figura 51 - Comparação entre ICC e DCN para modelo exponencial calculado usando todos os pontos com B2

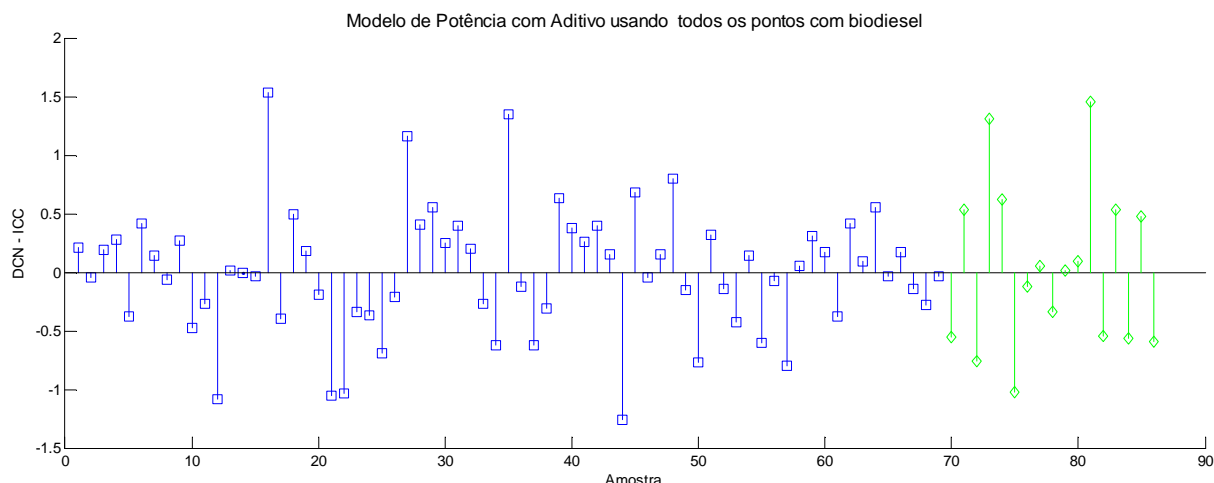


Figura 52 - Erro de previsão do modelo exponencial calculado usando todos os pontos com B2 (treino em azul e teste em verde)

4.3.8 Modelo não Linear de Potência

A outra proposta analisada foi o modelo não linear de potência, onde são utilizadas as mesmas técnicas do modelo exponencial. Este tipo de modelo é tradicional em engenharia química quando não se utiliza os de tipo linear ou quadrático. Novamente possui uma parte linear e uma parte de potência. Pela Tabela 10 observa-se que o desempenho é semelhante aos modelos anteriores. A única ressalva é que quando se utilizou os modelos de Gauss-Newton e de Levenberg-Marquardt os coeficientes lineares dos termos de potência foram anulados. Assim, foram excluídos da análise. As equações 43 e 44 apresentam o modelo de potência e neles se percebe que os coeficientes não lineares não foram modificados em relação à estimativa inicial. Isto é um indicativo de que o modelo de potência não se ajustou bem ao conjunto de dados apesar da qualidade preditiva do modelo, que ficou a cargo dos termos lineares.

Tabela 10- Resultados Modelo não Linear de Potência

Conjunto de amostras	método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste
todas	BFGS	0,952	401,22	0,5198	0,5689	0,6023
todas	DFP	0,952	401,22	0,5198	0,5689	0,6023
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,952	401,22	0,5189	0,5689	0,6023
todas	SIMPLEX	0,953	371,26	0,5063	0,5622	0,6093
Só com B2	BFGS	0,964	185,52	0,4194	0,4704	0,6131
Só com B2	DFP	0,964	185,52	0,4194	0,4704	0,6131
Só com B2	<i>Steepest Descent</i>	0,964	185,52	0,4194	0,4704	0,6131
Só com B2	SIMPLEX	0,965	190,00	0,4099	0,4712	0,6405

$$\begin{aligned}
 ICC = & 538,3929 - 205656998,86T_{10A} + 107801538,19T_{50A} - 360522657,85T_{90A} + \\
 & 7562093,10Ad_N + 205656788,74\exp(T_{10A}) - 107801495,22\exp(T_{50A}) + \\
 & 360522639,33\exp(T_{90A}) - 355,00\exp(D_{15A}) - 7562091,63\exp(Ad_N) \quad (43)
 \end{aligned}$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,952$

Teste F = 401,22

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,5198

Um número maior de amostras pode melhorar a capacidade preditiva do modelo. Isso pode ser percebido pelo fato dos coeficientes não lineares não ter se modificado em relação à estimativa inicial e também pelo grande valor dos coeficientes lineares.

$$\begin{aligned}
 ICC = & 79,40 - 120879840,59T_{10A} + 493782526,51T_{50A} - 7905391499,12T_{90A} + \\
 & 576201927,02D_{15A} + 31501794,22Ad_N + 120879458,56\exp(T_{10A}) - \\
 & 493782132,78\exp(T_{50A}) + 7905391462,51\exp(T_{90A}) - 576202077,21\exp(D_{15A}) \\
 & - 31501791,28\exp(Ad_N) \quad (44)
 \end{aligned}$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,964$

Teste F = 185,52

Parâmetro p do teste $F = 0$
 Estimativa da variância do erro = 0,4194

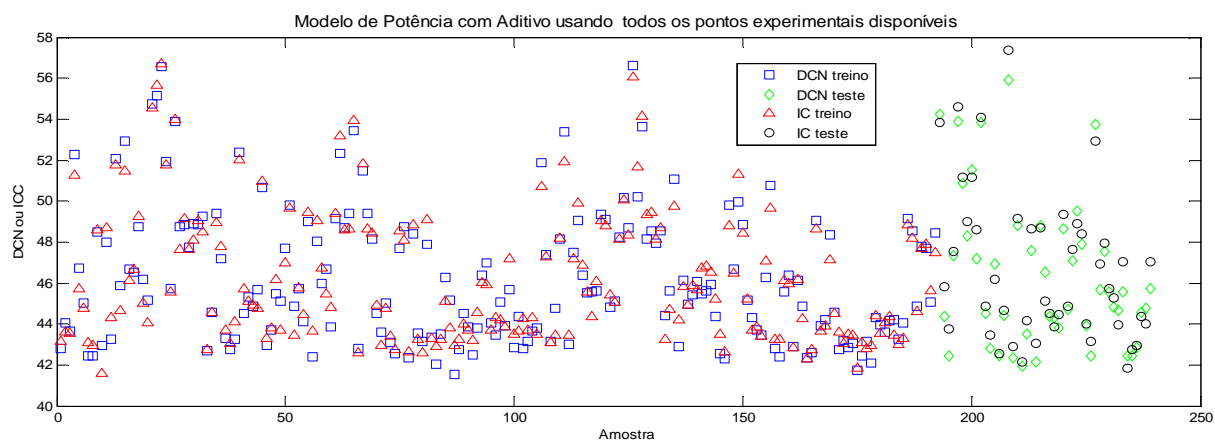


Figura 53 - DCN e ICC calculado pelo modelo de potência calculado usando todos os pontos

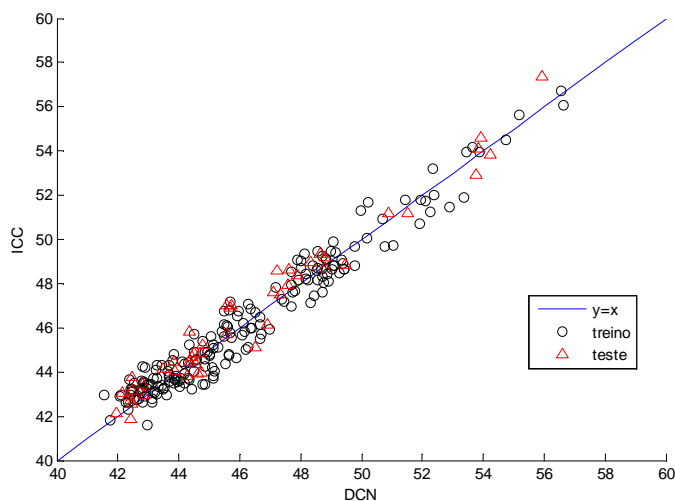


Figura 54 - Comparação entre ICC e DCN para modelo de potência calculado usando todos os pontos

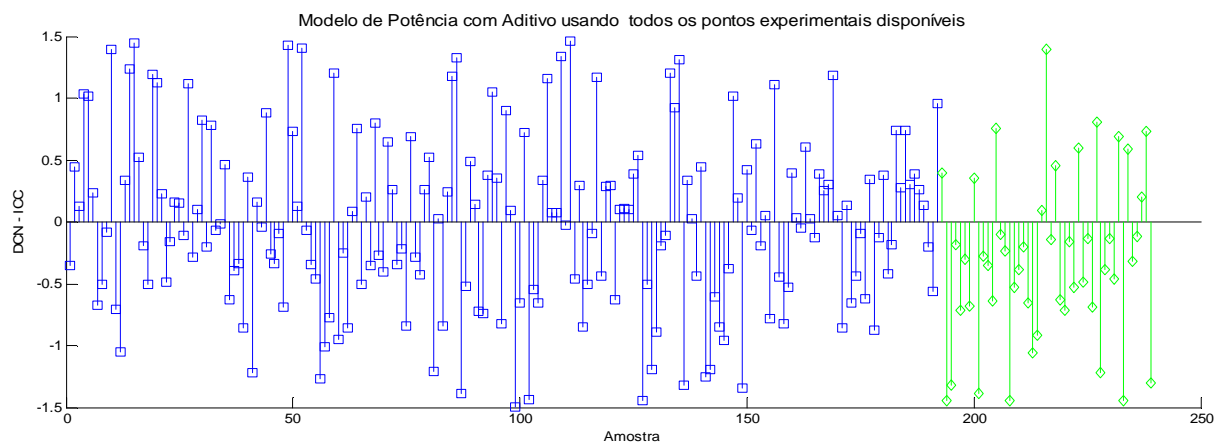


Figura 55 - Erro de previsão do modelo de potência calculado usando todos os pontos (treino em azul e teste em verde)

Capítulo 5 - Conclusões

O diesel é uma matriz complexa e que varia de acordo com o tipo de petróleo empregado, de processamento e tratamento, principalmente no Brasil onde o petróleo encontrado é pesado e sua produção está baseada no craqueamento catalítico [CAMPOS,1989].

Com o estudo foi possível demonstrar que a norma ASTM D 4737 não representa bem as amostras utilizadas no estudo e que com uma correção de seus parâmetros, uma nova versão da NBR 14759 pode representar melhor a realidade do Óleo Diesel produzido e comercializado no Paraná e no Brasil.

Apenas corrigindo os coeficientes do modelo ASTM D 4737 já se viabiliza a sua utilização com baixo erro de previsão do DCN, pois seu erro é significativamente menor que o empregado atualmente. Até mesmo o modelo linear se bem otimizado, torna-se possível a sua aplicação. Porém o modelo não linear é o mais preciso.

O modelo com B2 é o adequado à realidade da legislação brasileira, pois este poderá vigorar até 2013, onde será possível fazer um estudo mais detalhado dos tipos de oleaginosas e gorduras animal que irão produzir o biodiesel no Brasil. Entretanto, um número maior de amostras pode melhorar a robustez do modelo.

Mostrou-se que a influência do aditivo para o NC é significativa, evidenciando a necessidade de sua incorporação à equação que calcula o ICC. A incorporação do teor de aditivo tornou o modelo mais coerente com a realidade brasileira.

Tanto o método dos mínimos quadrados quanto os métodos de otimização não lineares geraram modelos com uma boa capacidade de previsão, atestado pelos parâmetros estatísticos que representam os modelos.

Com exceção do modelo de potência, todos os modelos gerados, inclusive o PLS, representaram bem o conjunto de dados, sendo que este último também pode ser uma ferramenta para classificação do diesel quanto ao diesel metropolitano e interior.

A determinação do teor de aditivo depende de uma análise cromatográfica. Isto é relevante pois adiciona-se um custo técnico/financeiro ao cálculo do ICC, porém é compensado com a melhoria de previsão do modelo.

Os modelos apresentados tiveram melhor desempenho que o da norma ASTM aceita pela ANP para o cálculo do ICC, porém ainda é necessário realizar ensaios com um número maior de amostras para efetivamente fazer a atualização da norma. Mesmo com esse conjunto de pontos limitado ao diesel comercializado no Paraná, os modelos poderiam ser utilizados com maior representatividade do que a legislação utiliza no momento.

O IQT é um equipamento de fácil utilização, tem custo de operação que pode ser absorvido pelos centros de pesquisa e possui repetitividade e reprodutividade que estimulam uma série de pesquisas visando melhorar a qualidade do diesel e de biocombustíveis compatíveis com motores de ciclo diesel.

Um estudo preliminar mostrou que certos tipos de biodiesel já atuam como melhoradores de cetano naturais, o que pode estimular a sua produção para este fim. Atualmente o biodiesel oriundo de soja tem importância estratégica para a implantação do programa de biodiesel no Brasil, mas as informações obtidas neste trabalho podem orientar melhor as políticas públicas de incentivo à cultura de oleaginosas visando também um biodiesel tecnicamente de qualidade de ignição superior.

Este trabalho gerou novas perspectivas para o acompanhamento e especificação de qualidade do Diesel produzido no país. Também está gerando uma patente para o método de determinação do teor de aditivo 2-EHN por cromatografia gasosa.

Capítulo 6 - Sugestões para trabalhos futuros

Mostrou-se que há a necessidade de modificar a equação para o cálculo do ICC. Em um futuro próximo o cálculo deve incorporar a influência dos diferentes tipos de biodiesel, pois com o tempo estes irão ter uma influencia maior no diesel, devido à elevação do seu teor, como o previsto em 2013 para 5 %.

Sugere-se aumentar o número de amostras para ajuste dos coeficientes do modelo incorporando amostras de outras regiões do Brasil para que a equação possa ser utilizada em todo o território nacional. Uma câmara técnica pode, coordenar as atividades de coleta de amostras e ensaios em todo o Brasil, permitindo a atualização dos coeficientes dos modelos para aumentar a robustez da equação.

Como o tipo de biodiesel influencia no ICC, um estudo para desenvolver técnicas baratas de quantificação e determinação de origem do biodiesel pode contribuir de maneira significativa para a melhoria do cálculo do ICC, principalmente quando se adotar teores maiores de biodiesel ao diesel.

É interessante também se desenvolver formas mais econômicas e rápidas para a identificação do aditivo, pois este realmente influencia bastante o DCN do diesel.

A sugestão mais importante é formar um grupo interlaboratorial para desenvolver uma equação mais robusta para substituir a NBR 14759, uma vez que outros laboratórios da rede de monitoramento de qualidade de combustíveis que trabalham em parceria com a ANP estão adquirindo o IQT. Esta nova norma irá representar muito melhor o óleo diesel de todo o território brasileiro.

Referências Bibliográficas

ANASTOPOULOS, G.; ZANNIKOS, F.; LOIS, E.; TEAS, C. *Influence of Acetic Esters and Di-Carboxylic Acid Esters on Diesel Fuel Lubricity*. **Tribology International**, Guildford, v. 34, p. 749-755, Jul. 2001.

AGARWAL, A. K. – *Progress in Energy and Combustion*, **Science** 33, 233-271, 2007.

ADBY, P. R. and DEMPSTER, M. A. H., ***Introduction to Optimization Methods***, Chapman and Hall Mathematics Series, Cambridge, Great Britain, 1974.

ANP – < www.anp.gov.br >, Acessado em 15 de maio de 2006 e posteriormente em 10 de junho de 2007.

ASTM D56 Flash Point by Tag Closed Tester

ASTM D86 Distillation of Petroleum Products

ASTM D613 Cetane Number Diesel

ASTM D976 Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels

ASTM D1298 Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method

ASTM D2155-66 Method of Test for Autoignition Temperature of Liquid Petroleum Products

ASTM D4052 Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter

ASTM D 4294 Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy

ASTM D4737 Calculated Cetane Index by Four Variable Equation

ASTM 6890-06 Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

ASTM D7170-06 Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils – Fixed Ranger Injection Period, Constant Volume Combustion Chamber Method

BARROS NETO, B.; BRUNS, R.E., ***Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria***. Ed. Unicamp, 2001.

BEEBE, K.R.; KOWALSKI, B.R. *An Introduction to Calibration and Analysis*, **Anal Chem.**, 59, 17, 1007A-1017A, 1987

BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SEASHOLTZ, M.B. **Chemometrics: A practical guide**. New York: Wiley, 1998.

BERNASCONI, C. et al. **Lubricity Properties of Diesel Fuels and Their Improvements by Using Lubricity Additives**. In.: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STABILITY AND HANDLING OF LIQUID FUELS, 7, 2000, Graz. Proceedings. Wahsington : Department of Energy, 2001.

BONOMI, A. **Programa Brasileiro de Biodiesel, Sua Importância e Seus Gargalos**. Apresentação no Congresso Brasileiro de Bioenergia, Curitiba-Pr, 2007.

BORGES NETO, W. *Aplicação de Métodos de R4econhecimento de Padrões para Classificação de Óleos Vegetais*. **Dissertação de Mestrado**, Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, 2001.74-75.

BOX, M. J., DAVIES, D. and SWANN, W. H., **Non-Linear Optimization Techniques**, Monograph nº 5, Imperial Chemical Industries Limited, Great Britain, 1969.

BRERETON, R.G. **Introdution to Multivariate Calibration in Analytical Chemistry**, Analyst, 125-2125, 2000.

BRO, R.; *Multivariate Calibration What is in Cheometrics for the Analytical Chemist?* **Analítica Chimica**. Acta.5000, 185. 2003.

BRUNS, R.E. ; FAIGLE, J.F.G. *Quimiometria*, **Quimica Nova**, 8, 84-89, 1995.

CAMPOS, A.C.; EPAMINONDAS, L. **Petróleo e Derivados** – JR Editora Técnica Ltda. Rio de Janeiro, 1989

CASSELLA, A. R.; MELLO, S. C., FILGUEIRAS, D. D., MONTEIRO, L. M. S. **Avaliação de Aditivos Antioxidantes em Óleo Lubrificante por Análise Térmica**. ABRATEC 2006. Poços de Caldas, Minas Gerais. 2006.

CETESB , < <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#fenois> >. Acessado em 23 de maio de 2006

CÔCCO, L.C. *Aplicação de Redes Neurais Artificiais para Previsão de Propriedades da Gasolina a partir de sua Composição Química*. **Dissertação de mestrado**, Departamento de Engenharia Química UFPR, Curitiba, PR 2003.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; SILVA, F. C.; BEZERRA, A. F.; FERNADES, V. J.; SOUZA, A. G.; *Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel*, **Renewable & Sustainable Energy reviews**, 2005.

COSTA NETO, P. R.; *Estudos Preliminares sobre Alterações do Óleo de Soja Usado em Frituras Múltiplas*. **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná; Curitiba, PR, 1993; p. 114.

DANTAS, H. J., *Estudo Termodinamico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão* **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraíba; João Pessoa, PB, 2006.

DISTRIBUIDORA PETROBRÁS S/A. Disponível no endereço: < www.br.com.br/portabr/calanda.nif.> Acessado em 20 de maio de 2006

FARAH, M.A.; *APOSTILA MÓDULO COMBUSTÍVEIS, Programa Brasileiro de Formação em Motores e Combustíveis*. RH/UP/ECTAB, 2006.

FERREIRA, M.M.C.; ANTUNES, A. M; MELGO, M.S; VOLPECTAB. E, P.L.O; ***Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial***, Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – Unicamp 1999.

FLEISCHHACKER, K.; SCHEUER, F.; LENK, G. Bestimmung von **2-Ethylhexyl nitrat** in Dieselkraftstoff. Erdöl Erdgas Kohle. Deutschland, 116. Jahrgang, Heft 3, März 2000

FLETCHER, R. ***Practical methods of optimization***. 2 ed. Chincercer: John Wiley & Sons, 2001.

GARY, J.H - **Petroleum Refining - Technology and Economics** - 4^aed, Colorado School of Mines, 2001

GELADI, P.; KOWALSKI, B.R. ***Partial Least Square Regression: A Tutorial***, Anal. Chim. Acta, 1-17, 1986.

GELADI,P., *Chemometrics in Spectroscopy*. Part 1 Classical Chemometrics. **Spectrochimica Acta**, Part B, volume 58, 767-782,2003.

HELLAND, I.S. *On the structure of Partial Least Square Regression*, **Communications in Statistics - Smulation and Computation**.17,2,1998.

HIGGINS, B.; SIEBERS, D; MUELLER, C. ***Effects of 2-ethylhexyl nitrate on Diesel-Spray process***. Sandia National Laboratory, Canada, 1998

HOPKE, P.K.; The *Evolution of Chemometrics*. **Analitica Chimica Acta**, Volume 500,365-377,2003.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO. **Vocabulário Internacional de Metrologia**. Rio de Janeiro, 1995.

KNOTHE, G., STEIDLEY, K. R. *Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel*. The Origin of Biodiesel Lubricity. **Energy & Fuels**, v19, p1192-1200, 2005.

LAURO, M.J: *Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Número de cetano e Aditivo para o Número de Cetano por Espectroscopia no Infravermelho*

Médio. **Dissertação de mestrado**, Departamento de Química Analítica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2006.

LEE, S.; SPEIGHT, J.G.; LOYALKA, S.K. **Handbook of alternative fuel technologies**. CRC Press, Taylor & Francis Group. p. vii. 2007.

LEI Nº 9.478, DE 6.8.1997 - DOU 7.8.1997

LUENBERGER, D. G., **Linear and Nonlinear Programming**, 2ª ed, Addison-Wesley Publishing Company, London, 1984.

MA, F.; HANNA, M. A. *Biodiesel production: a review*. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 70, n. 1, p. 1-15, October, 1999.

MARK, H.L.; TUNNEL, D.; *Anal.Chem.*, 57, 1449-1456. 1985

MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate Calibration**. New York: Wiley, 1996.

MARTINS, H. **Óleos vegetais: perspectivas energéticas**. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 7, n. 82, p. 22-24, out. 1981.

MATEUS, G. R. e LUNA, H. P. L., **Programação Não-Linear**, V Escola de Computação, Belo Horizonte, 1986.

MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review**. *Renew Sustain Energy Rev.*, v. xx, p. 1-21, 2004.

MENDENHALL, W. **Probabilidade e Estatística**. Rio de Janeiro: Ed. Campus, 1985. 325 p.

MILLER, J.N.; MILLER, J.C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. London: Prentice Hall, 2000

MIRAGAYA, J. C. G. **Biodiesel: tendências no mundo e no Brasil**. Informe Agropecuário, Belo Horizonte: EPAMIG, v. 26, n. 229, p. 7-13, 2005.

MITCHELL, K. **Diesel Fuel Lubricity – Base Fuel Effects**. In.: INTERNATIONAL SPRING FUELS & LUBRICANTS MEETING, 2001, Orlando. [Proceedings...] New York : Society of Automotive Engineers, 2001, Paper SP-1628.

Munson, J. W., Hertz, P. B. **Seasonal Diesel Fuel and Fuel Additive Lubricity Survey Using the “Munson ROCLE” Bench Test**. SAE Paper 3588, Janeiro 1999.

NOCEDAL, J., WRIGHT, S. **Numerical Optimization**. New York: Springer, 1999.

NORRIS, T.; ALDRIDGE, P.K.; SEKULIK, S.S.; *Analyst*, 122, 549-522. 1997.

OTTO, M. **Chemometrics - Statistics and Computer application in Analytical Chemistry**, Weinheim: Wiley, 1999.

PEREIRA,D.P. **Monografia de pos-graduação em gestão e manejo ambiental em sistemas florestais**, Departamento de ciências florestais. Universidade Federal de Lavras.p8. 2007.

PETRÓLEO BRASILEIRO S/A – REPAR. Disponível no endereço: < <http://www2.petrobras.com.br/petrobras/portugues/noticias/repar.htm#2>. > Acessado em 14 de maio de 2007

PETRÓLEO BRASILEIRO S/A (Petrobrás). Disponível no endereço: < <http://www2.petrobras.com.br/português/index.asp>. > Acessado em 20 de maio de 2006

RAMADHAS, A. S., JAYARAJ, S., MURALEEDHARAN, C. *Use of vegetable oils as I.C. Engine fuels-A review. Renewable Energy*, v. 29, p. 727-742, 2003.

RAO,S.S. **Engineering Optimization Theory and Practice** 3º Ed. Wiley Interscience Publication. 1996.

RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – RET. DOU 19.4.2005

RESOLUÇÃO ANP Nº 37, DE 22.12.2005 - DOU 23.12.2005

RESOLUÇÃO ANP Nº 15, DE 17.7.2006 – DOU 19.7.2006

RESOLUÇÃO ANP Nº 29, DE 26.10.2006 – DOU 27.10. 2006

RESOLUÇÃO CNP Nº 1, DE 13.2.1990 – DOU 23.2.1990

RIBEIRO, F.A de L. *Aplicação de métodos de análise multivariada no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – Dissertação de metrado*, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas em 2001.

ROUSSEFF, D. **Biodiesel o Novo combustível do Brasil. Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel**, Ministério das Minas e Energia, Brasília, 2004.

RUBINI, B. *Desenvolvimento de Modelos Matemáticos para uma Planta de Deslignificação de Polpa Celulósica com Oxigênio. Dissertação de mestrado*, Departamento de Engenharia Química UFPR, Curitiba, PR 2005

SHARMA, S. **Applied Multivariate Techniques**, John Wiley & Sons, Inc, New York, USA, 1996

SHEHATA, I. A. M. e LEITE, J. P. B., **Otimização de Projetos**, Notas de Aula do Curso de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.

SONG,C; HSU,C.S.; MOCHIDA,I. **Chemistry of Diesel Fuels**. Ed. Taylor & Francis, p.18-19,2000.

SOUZA,T.B.; YAMAMOTO,C.I; GRÖTZNER,M.B. Avaliação da Influência do Biodiesel no Número de Cetano de Óleo Diesel "B". **IV Congresso Brasileiro de Carbono**. Livro de Resumos e CD-Room. Gramado,2007.

SUPPES, G. J., CHEN, Z., CHAN, P.Y. **Review of Cetane improver Technology and Alternative Fuel Applications**. SAE Paper 962064, Outubro 1996.

SUPPES, G.J., CHEN, Z., RUI, Y., MASON, M., HEPPERT, J.A. *Synthesis and cetane improver performance of fatty acid glycol nitrates*. **Fuel**, v78, p73-81, 1999.

TOLEDO, G. L.; OVALLE, I. I.. **Estatística Básica**. São Paulo: Atlas S.A., 1995.

VANDEGINSTE,B.G.M.; MASSART,D.L.; BUYDENS,L.M.C.; JING,S.; LEWI, P.J.; SMEYERS-VERBEKE,J. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B** Amsterdam: Elsevier,1998